



Київська Конференція
з Аналітичної Хімії
Сучасні Тенденції
2014



Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії **Сучасні Тенденції** **2014**

Book of Abstracts
Kyiv Conference on analytical chemistry
Modern Trends
2014

*Присвячена 100-річчю від дня народження
академіка Пилипенка Анатолія Терентійовича*

9-12 червня 2014, Київ



Київська Конференція
з Аналітичної Хімії
Сучасні Тенденції
2014



Тези доповідей **Київської Конференції з аналітичної хімії** **Сучасні Тенденції** **2014**

Book of Abstracts
Kyiv Conference on analytical chemistry
Modern Trends
2014

*Присвячена 100-річчю від дня народження
академіка Пилипенка Анатолія Терентійовича*

НАШІ ПАРТНЕРИ



“АЛСІ-ХРОМ” – Ваш надійний професійний партнер у вирішенні аналітичних завдань лабораторії



Високі технології для науки, промисловості та медицини!



Постачання і сервісне обслуговування високотехнологічного обладнання для контролю хімічного і фазового складу різноманітних матеріалів

ЗМІСТ

Вчений, педагог, творець	8
Спогади дипломниці та аспірантки про Учителя	16
Пленарні доповіді	27
Нові та вдосконалені аналітичні індикаторні системи для розділення, концентрування та детектування речовин	37
Гібридні, комбіновані та хроматографічні методи аналізу.....	73
Методи дистанційного контролю, сенсорні та тест-системи в аналізі. Проблеми метрології та стандартизації.....	111
Нові підходи в рішенні проблем контролю якості об'єктів у медицині, фармації, екології, промисловості тощо	127
Аналіз біологічно активних сполук та лікарських засобів	169

Організаційний комітет

Співголови:

Золотов Ю.О. - академік РАН, д.х.н., професор, почесний доктор Київського національного університету

Запорожець О.А. – д.х.н., професор, завідувач кафедрою аналітичної хімії Київського національного університету

Заступники голови:

Антонович В.П. – д.х.н., професор, Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України

Куліченко С.А. – к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету

Міжнародний комітет:

Фрайсард Жак (Франція) – професор, почесний доктор Київського національного університету

Мелі Ів (Франція) – професор, почесний доктор Київського національного університету

Хіноуе Теруо (Японія) – професор.

Назаренко А.Ю. (США) – професор.

Штиков С. М. (Росія) – д.х.н., професор.

Хорі Тошітака (Японія) – професор.

Чернова Р.К. (Росія) – професор.

Кімото Такаші (Японія) – професор.

Лосєв В.М. (Росія) – професор.

Тодрадзе Г.О. (Грузія) – к.х.н., доцент

Члени оргкомітету:

Гончарук В.В. - академік НАН України, д.х.н., професор.

Воловенко Ю.М. - декан хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор хімічних наук, професор

Слободяник М.С. - завідувач кафедри неорганічної хімії, д.х.н., професор, член-кор. НАН України

Георгієвський В.П. – д.х.н., проф., член-кор. НАН України

Алемасова А.С. – д.х.н., професор

Зайцев В.М. – д.х.н., професор, член-кор. НАН України

Войтенко З.В. - заступник декана хімічного факультету, д.х.н., професор

Зуй О.В. – д.х.н., Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України

Пшинко Г.М. – д.х.н., Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України

Вчений секретар – к.х.н., доц. Тананайко О.Ю. (Київський національний університет)

Локальний комітет:

Линник Р.П., к.х.н.
Цирульнева Ю.В., секретар
Іщенко М.В., к.х.н.
Лелюшок С.О., к.х.н.
Кеда Т.Є., к.х.н., доц.
Смик Н.І., к.х.н., доц.
Бас Ю.П., к.х.н.
Кобилінська Н.Г, к.х.н.
Трохименко О.М., к.х.н.

Воловенко О.Б.
Богомолова Г.Г.
Гузій Н.Є.
Гнатюк Т.В.
Козлов І.С.
Мединська І.П.
Тарасенко О.Ю.
Паустовська А.
Сумарокова Г.

ВЧЕНИЙ, ПЕДАГОГ, ТВОРЕЦЬ

Треба працювати більше і наполегливіше...

А.Т.Пилипенко



В травні Анатолію Терентійовичу Пилипенку було б 100 років. На цій конференції ми хочемо віддати йому нашу шану та данину пам'яті.

Анатолій Терентійович був працювитою і цілеспрямованою людиною, часто говорив: «Треба працювати більше і наполегливіше». В цьому контексті було вирішено подивитись також на конференції на стан справ в аналітичній хімії в Україні, особливо в плані сучасних методів аналізу і тих проблем, які формулював і вирішував Анатолій Терентійович.

«Анатолій Терентійович Пилипенко - видатний вчений, педагог, блискучий

організатор науки, істинний творець, академік НАН України, доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, лауреат державної премії України зробив значний внесок у розвиток аналітичної хімії, хімії комплексних сполук та охорони навколишнього середовища» - так пишуть у статті пам'яті Академік НАН України В.В. Гончарук та д.х.н. О.В. Зуй.

Народився Анатолій Терентійович (3 травня 1914 р.) в селі Кирилівка (нині Шеченкове) Черкаської області. У 1931 році вступив на хімічний факультет Київського індустріального (нині політехнічного) інституту. Наукову роботу А.Т.Пилипенко розпочав ще в студентські роки; його перші дослідження було виконано під керівництвом видатного радянського хіміка-аналітика професора М.О.Тананаєва і присвячено питанням теорії розчинності осадів.

Перші публікації:

Изучение констант равновесия между оксалатом бария и сульфит ионом / Н. А. Тананаев, А. Т. Пилипенко. - Завод, лаб., 1936, т.5, N10. с. 1161-1164.

К вопросу о действии одноименного иона / Н. А. Тананаев, А.Т.Пилипенко. - Журн. прикл. химии, 1937, т. 10, № 3, с. 540-556.

Після закінчення інституту Анатолій Терентійович був залишений в аспірантурі інституту на кафедрі аналітичної хімії; тут він досліджував і розробляв методи аналізу рідкісних елементів і в 1939 р. захистив кандидатську дисертацію на тему «К вопросу об определении тантала и ниобия».



У 1939-40 р.р. А.Т.Пилипенко асистент, а у 1940-41 р.р. - доцент Київського технологічного інституту силікатів. Анатолій Терентійович - учасник бойових дій, його нагороджено орденом Вітчизняної війни II ступеня. У 1944 р. він повертається до Києва і починає працювати доцентом кафедри аналітичної хімії Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка, яку очолює А.К. Бабко — талановитий вчений, який створив велику школу хіміків-аналітиків в Україні.

У 1939-40 р.р. А.Т.Пилипенко асистент, а у 1940-41 р.р. - доцент Київського технологічного інституту силікатів. Анатолій Терентійович - учасник бойових дій, його нагороджено орденом Вітчизняної війни II ступеня. У 1944 р. він повертається до Києва і починає працювати доцентом кафедри аналітичної хімії Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка, яку очолює А.К. Бабко — талановитий вчений, який створив велику школу хіміків-аналітиків в Україні.



В цей період формується основний науковий інтерес Анатолія Терентійовича, а саме використання органічних реагентів в аналітичних цілях.

У 1959 р. Анатолій Терентійович успішно захистив докторську дисертацію «Исследования аналитических реактивов, содержащих тионную и тиольную группы», в якій узагальнив результати дослідження взаємодії ряду органічних реагентів з неорганічними іонами і можливість застосування утворених комплексних сполук в аналізі складних об'єктів. З 1960 р. працює професором кафедри аналітичної хімії.



Впродовж 1960-68 р.р. Анатолій Терентійович тричі обирається деканом хімічного факультету Київського держуніверситету. Появою нового корпусу хімічного факультету у 1963 р. хімічний факультет має завдячувати А.Т.Пилипенку, його титанічній організаційній роботі.

Будували новий корпус хімічного факультету гуртом: студенти і викладачі. Зверніть увагу, що Анатолій Терентійович встигає всюди ... Пам'ятаєте його «Треба працювати більше...»?



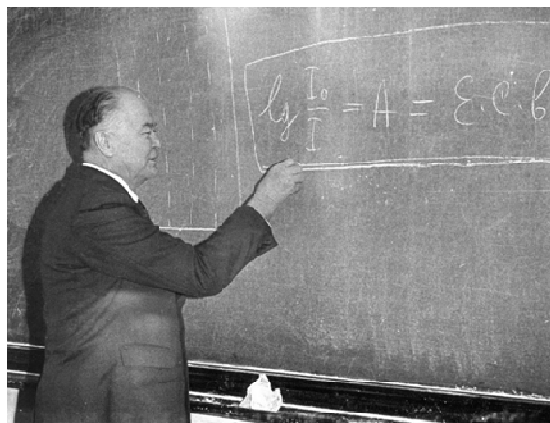


Сьогодні комфортними умовами навчання і роботи хіміки університету мають завдячувати Анатолію Терентійовичу!



Святковий парад на День хіміка.
Новий корпус вже стоїть

В 1961 р., коли в університеті було створено кафедру «Хімії та аналізу рідкісних елементів», Анатолій Терентійович стає її завідувачем. Основний напрямок роботи у цей час – розробка теорії дії органічних аналітичних реагентів та розвиток загальної теорії фотометричних методів аналізу. Впродовж багатьох років він передавав свої знання студентам хімічного факультету спеціалізацій «Аналітична хімія» і «Хімія і аналіз рідкісних елементів», викладаючи навчальну дисципліну «Органічні реагенти в аналізі».



Під керівництвом А.Т.Пилипенка на кафедрі проводяться дослідження комплексних сполук рідкісних елементів з нітроген-, сульфур- та селеновмісними органічними реагентами. Більш пізні дослідження було присвячено вивченню різнолігандних комплексів металів. Його дослідження, виконані у співавторстві і співробітниками кафедри, було спрямовано на дослідження хімізму комплексоутворення ряду елементів із похідними купферона, дитіолом, органічними реактивами, що містять нітрогрупу та ін. Розглянуто основні хіміко-аналітичні властивості і шляхи практичного застосування однорідно- та різнолігандних комплексів рідкісних елементів.

Для обґрунтування вибору лігандів, що становлять інтерес у спектрофото-метрії, було використано квантово-хімічні розрахунки, результати низки сучасних фізичних та фізико-хімічних методів дослідження, що дозволило синтезувати або обирати реактиви із наперед заданими властивостями. Анатолій Терентійович значну увагу приділяю розвитку одного з перспективних напрямків флуориметрії - визначення елементів за гасінням люмінесценції.

З 1971 по 1975 р. А.Т.Пилипенко призначено проректором з навчальної роботи Київського університету. В цей час багато сил і уваги він приділяє питанням організації та удосконалення навчального процесу і педагогічної діяльності Київського держуніверситету.



Деякі підручники та монографії:

Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. — К.: Вища школа, 1969, 1982. — 560, 544 с.

Пилипенко А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. — К.: Вища школа, 1972. — 216 с.

Пилипенко А.Т., Починок В.Я., Середа І.П., Шевченко Ф.Д. Справочник по химии для поступающих в вузы / Пилипенко А.Т. — К.: Наукова думка, 1971. — 407 с

Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. — М.: ГНТИ хим.лит., 1951. — 408 с.

Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ: Общие сведения и аппаратура. — М.: Химия, 1968. — 387 с.

Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ: Методы определения неметаллов. — М.: Химия, 1974. — 360 с.

Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С. Гидроксамовые кислоты. — М.: Наука, 1989. — 176 с.

Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.І. Органические реагенты в неорганическом анализе. — К.: Наукова думка, 1994. — 336 с.

В 1969-1971 рр. Анатолій Терентійович був заступником директора Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР. Починаючи з 1968 р. і впродовж наступних 20 років А.Т. Пилипенко керував відділом аналітичної хімії спочатку в Інституті загальної та неорганічної хімії АН УРСР, а в 1975 році відділом в Інститут колоїдної хімії та хімії води АН УРСР. З 1975 по 1988 р. А.Т. Пилипенко був директором Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, потім – його почесним директором. У 1969 році А.Т. Пилипенка було обрано членом-кореспондентом АН УРСР, а в 1976 р. – академіком АН УРСР.



1-й ряд (сидять) — академіки АН УРСР Л. М. Литвиненко, В. Ф. Копитов, Ф. Д. Овчаренко, В. С. Гутиря, віце-президент АН УРСР Ф. С. Бабичев, акад. АН УРСР О. В. Кірсанов, академік — секретар відділення хімії і хімічної технології АН УРСР, член-кореспондент АН УРСР В. П. Кухар, академік АН УРСР А. Т. Пилипенко, Л. А. Кульський, В. І. Атрошенко
2-й ряд — члени-кореспонденти АН УРСР В. В. Климов, Є. С. Рудаков, М. О. Лошкар'юв, В. А. Назаренко, акад. АН УРСР М. С. Подусков, члени-кореспонденти АН УРСР С. М. Баранов, Я. І. Середа
3-й ряд — вчений секретар відділення х.н. В. В. Орда, члени-кореспонденти АН УРСР К. Є. Махорін, О. О. Пашенко, А. С. Бережний, І. А. Шека, О. Д. Куряченко, Ю. Г. Гололобов, акад. АН УРСР О. В. Богатський, члени-кореспонденти АН УРСР В. Д. Походенко, Л. М. Марковський, О. О. Ясинков, д.х.н. В. Д. Присяжний, члени-кореспонденти АН УРСР С. В. Волков, В. В. Скопенко, В. М. Власенко
(1979 р. ІКХХВ)



Нагорода з рук президента АН України Б.Є. Патона

Багато працював Анатолій Терентійович і в академії наук, впродовж 25 років очолював наукову раду АН УРСР з проблем аналітичної хімії, був членом комісії IUPAC з реакцій і реактивів.

Анатолій Терентійович віддав багато сил та енергії науковій та науково-організаційній роботі у галузі охорони та раціонального використання водних ресурсів України. В останні роки життя він багато уваги приділяв розвиткові методів аналізу об'єктів довкілля. Під керівництвом А.Т.Пилипенка в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім.А.В. Думанського АН України було сформовано два важливих наукових напрями: «Замкнуті



цикли водопостачання у промисловості» і «Безвідходна технологія комплексної переробки мінералізованих природних і стічних вод». За останнім напрямом Анатолій Терентійович був науковим керівником багатьох робіт. У рамках республіканської комплексної програми під його керівництвом було створено безвідходну технологію комплексної переробки шахтних вод.

На знак пошани до вагомого внеску у розвиток хімічного факультету Першій лабораторії з аналітичної хімії хімічного факультету (№312) присвоєне ім'я А.Т.Пилипенка; кращі студенти-аналітики щорічно отримують іменну академічну стипендію Великої вченої ради КНУ акад. А.Т.Пилипенка.

В продовження улюбленого напрямку досліджень Анатолія Терентійовича на кафедрі аналітичної хімії започатковано новий науковий напрямок "Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу». Керує напрямком проф. О.А. Запорожець. Загалом проблемі розробки і застосування а аналізі твердофазних органічних реагентів присвячено одну докторську і понад 20 кандидатських дисертацій. За останні 5 років видано низку навчальних посібників з фотометрії: Запорожець О.А., Зінько Л.С. Фотометричні та люмінесцентні методи аналізу. Питання та задачі для самоконтролю. 2007; Практикум зі спецкурсів "Методи молекулярної спектроскопії" та "Фотометричні й люмінесцентні методи аналізу» 2007; «Основи молекулярної спектроскопії», 2012. Солюбілізовані та інкапсульовані реагенти вивчаються також у наукових групах під керівництвом доц. С.А.Куліченка та доц. О.Ю. Тананайко.



Швидкоплинний час ... Вже більш як двадцять років, як Анатолія Терентійовича нема. Однак його пам'ятають ті, хто з ним працював, пам'ятає кафедра, факультет, його інститут... Відверто кажучи, важко зрозуміти собі, як все це встигав Анатолій Терентійович... Мабуть все ж таки правда, що «треба працювати більше і наполегливіше...». Ми Вас пам'ятаємо і часто згадуєм, Анатолій Терентійович.

Гончарук В.В., Запорожець О.А.,
Зуй О.В., Куліченко С.А.

Спогади дипломниці та аспірантки про Учителя

Пшинко Г.М.

Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського, НАН України

Проїшов вже 21 рік після смерті Анатолія Терентійовича Пилипенка, і з кожним роком все гостріше відчуваєш біль непоправної втрати талановитого вченого і чудової, в усьому дуже правильної людини. Мені, завідувачеві відділу, який в період мого наукового становлення очолював А.Т. Пилипенко, і зараз частенько не вистачає його мудрих порад, його захисту; без нього не відчуваю тієї впевненості в собі, яка була в молоді роки роботи інженером, аспірантом, молодшим і науковим співробітником.

А.Т., саме так за очі називали його багато моїх колег, був моїм вчителем зі студентської лави. Згадую, як я потрапила на кафедру хімії і аналізу рідкісних елементів і переконана, що для мене цей вибір був подарунком долі. Керівником дипломної роботи була Шевченко Л.Л. Вона старалася мене підтримати на кожному кроці, вийшла гарна дипломна робота, за матеріалами якої було опубліковано 4 статті. А коли на 5-му курсі мені, тоді вже не «середнячку», а одній з кращих студентів кафедри, А.Т. запропонував роботу в Інституті колоїдної хімії та хімії води НАН України, директором якого він став, була дуже щаслива. До цього часу за цю пропозицію відчуваю почуття глибокої вдячності і гордості до Анатолія Терентійовича. Коли я поступала до університету, мене запитували в моєму селі: «Ким ти станеш після його закінчення?» Я впевнено відповідала: «Молодшим науковим співробітником». Про вищу щаблину навіть і не мріяла.

Я, як і інші наші випускники, попала під крило А.Т. у 1976 р., коли він отримав звання академіка АН УРСР і мав вже заслужене визнання серед хіміків-аналітиків всього світу. У багатьох складалась думка про його «недоступність», але це тільки так здавалось. Він завжди знаходив час відвідати співробітників в лабораторіях, розпитати про здобутки, про проблеми. І коли ми інколи дозволяли собі пожалітися на «негативні» результати, він завжди знаходив слова підтримки, втішав, що ми на правильному шляху. З першого дня роботи в Інституті я попала в групу флуоресцентного аналізу і захопилася цією тематикою. Після дипломної роботи ця тематика здавалась мені такою простою, зрозумілою і, саме головне, я сама знала, що і як треба робити. Принаймні тоді мені так здавалось. Саме в цій галузі хімії я і захистила свою кандидатську дисертацію. Мені і моїм колегам в групі, якою керувала Волкова О.І., дуже подобалися рядки із частушок, які ми почули на конференції в Алма-Аті: «Я на съездах бывала и на конференциях, лучше света не видала, чем люминесценция!». Так, А.Т. нам, молодим інженерам і аспірантам, дозволяв (і оплачував!) поїздки на конференції, побувала я на школі з аналітичної хімії у Звенигороді (під Москвою). Там я вперше побачила таких великих хіміків-аналітиків, як Алімарин І.П., Саввін С.Б., Золотов Ю.О. Особливо запам'ятались зустрічі з проф. Черновою Р.К., оскільки вона і її група займалися, як і ми, застосуванням поверхнево-активних речовин в аналізі, тільки ми в флуоресцентних методах, а вона у спектрофотометричних.

А.Т.Пилипенко був дуже добрим, уважним, щиро переживав за нас, за наші кандидатські дисертації, ніколи не відкладав на завтра статті чи дисертації. Пам'ятаю, як на травневі свята у 1985 р. я попросила його прочитати стенограму із захисту моєї кандидатської дисертації, а сама вирішила поїхати до батьків, навідати маленького сина. Приходжу на роботу, а А.Т. питає, куди це я пропала. Виявляється, він прочитав всі мої «папери» за один вечір і вже телефонував мені додому, щоб я скоріше відправила документи у ВАК у Москву. Мені було соромно за свою легковажність.

Його життєве кредо ми засвоїли на все життя: Треба більше та наполегливіше працювати. А.Т. був дуже вимогливим не тільки до нас, а й, в першу чергу, до себе. Ми не могли дозволити собі спізнитися на роботу бодай на одну хвилину. Важко собі навіть уявити, як би, в усьому і завжди правильний, А.Т. подивився на все, що зараз відбувається у нас в країні і в нашій науці. Але ми сподіваємося на кращу ситуацію, адже у науці колись ми її вже мали, не підозрюючи про це. Він був досить демократичним, хоч ми не завжди це розуміли. На святкування свого 70-річчя він запросив всіх без винятку співробітників відділу та кафедри. А ми з такою любов'ю оформляли йому альбом на згадку: кожний залишив в ньому частинку своєї душі. Пам'ятаю складали йому вірші: «Весна на улице шумит, тюльпаны радостно алеют, а сердце все-таки грустит, когда подходишь к юбилею»; частушки, як от «Широка страна родная, аналитике – почет, Ваше дело продолжая, каждый ученик растет». І тепер вже наші учні ростуть, захищають дисертації, працюють, опановують нові напрямки, а багато з його учнів вже наближаються до такого ж ювілею, або вже його і «пережили». І найприємніше, чим можна було б похвалитися сьогодні, якби нас почув А.Т., - відділ зберігся, працює, є молодь, є Центр випробування якості води, який вперше атестували в рік його смерті, але ідеї його реалізувалися. Колишній відділ, який він очолював в Інституті, називається зараз «аналітичної та радіохімії». Саме А.Т. належала ідея зайнятися радіохімією нам, молодим кандидатам наук, після аварії на ЧАЕС. Він дуже болісно переживав цю трагедію в Україні. Ми опанували методику виділення радіонуклідів плутонію, стронцію, запропонували цілий ряд методичних розробок по аналізу різних об'єктів довкілля. І зараз цей напрямок продовжує розвиватися.

Моя велика повага до А.Т. «примушувала» мене багато працювати, добросовісно відноситися до своєї праці, соромно було б його підводити чи знову «тішити» своїми негативними результатами. І саме тому дещо вдавалося. Для мене А.Т. Пилипенко - Людина з великої літери, недосяжний ідеал Ученого, Вчителя, і просто чудової людини.

Програма

10 червня 2014 р., 10.00–18.00

Хімічний факультет, Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
Велика хімічна аудиторія (ВХА), (вул Володимирська 62 а)

Відкриття конференції

Пленарне засідання

10.00 Відкриття конференції:

Ректор Київського національного університету імені Тараса Шевченка
акад. НАН України *Губерський Л.В.*,

Декан хімічного факультету Київського національного університету
імені Тараса Шевченка проф. *Воловенко Ю.М.*

Вступне слово: співголова оргкомітету конференції зав. кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка проф. *Запорожець О.А.*

Привітання учасників конференції:

Почесний доктор Київського національного університету, голова Наукової Ради РАН з аналітичної хімії, академік РАН *Золотов Ю.О.*;

Голова відділення хімії НАН України, директор Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського *Гончарук В.В.*

член-кор. НАН України, зав. кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка *Слободяник М.С.*

Пленарні доповіді			
1	10.40-11.10	Золотов Ю.О., академік РАН, зав.кафедрою аналітичної хімії Московського державного університету	Некоторые тенденции развития аналитической химии.
2	11.10-11.40	Запорожець О.А., зав.кафедрою аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н., проф.	Анатолій Терентійович Пилипенко – вчений, педагог і керманич Київського університету
3	11.40-12.10	<i>Кава-брейк</i>	
4	12.10-12.40	Антонович В.П., зав.віділом аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних сполук Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, д.х.н., проф.	«Легенды» аналитической химии за прошедшие полвека

5	12.40-13.10	Штиков С.М., професор кафедри аналітичної хімії і хімічної екології Саратовського державного університету імені М.Г. Чернишевського, член бюро і голова Поволжського відділення наукової ради РАН з аналітичної хімії, д.х.н., проф.	Наноаналитика – как ответ на нанотехнологическую парадигму 21 века
	13.10-14.30	Обід	
Ключові доповіді			
1	14.30-14.50	Линник П.М., зав.відділом гідрохімії Інституту гідробіології НАН України, д.х.н., проф.	Комплексоутворювальна здатність гумусових речовин природних вод та їхніх різних фракцій щодо іонів металів
2	14.50-15.10	Трохимчук А.К. пров.наук.співробітник кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка., д.х.н., проф.	Химическое дифференцирование в твердофазной спектроскопии разнолигандных комплексов металлов, фиксированных на поверхности химически модифицированных силикагелей
3	15.10-15.30	Тодрадзе Г.А. к.х.н., доцент, Кавказький інститут мінеральної сировини ім. О.Твалчрелідзе	К возможности применения композитов на основе природных материалов в очистке вод от отходов мышьякового производства
Усні доповіді			
Гібридні, комбіновані та хроматографічні методи аналізу.			
4	15.30-15.45	Горда Р., аспірант Інституту біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України	Сорбційно-кольорометричне визначення Ru(IV) та Rh(III) на поверхні силікагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами
5	15.45-16.00	Захарків І.Б., аспірант Київського національного університету імені Тараса Шевченка	Дисперсійна мікроекстракція для концентрування фталатів
6	16.00-16.15	Рахлицька О.М., аспірант Одеського національного університету імені І.І. Мечникова	Преимущества полифункциональной системы на основе диметилхлорсиланаэросила и полярного растворителя при разделении и определении элементов-аналогов.

7	16.15-16.30	Ренкевич А.Ю., аспірант Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна	Влияние предварительного «насыщения» на постоянную потока в мицеллярной и субмицеллярной ТСХ
	16.30-18.00	Стенова сесія	
	18.00-20.00	Фуршет	
11 червня 2014 року			
Ключові доповіді			
Нові підходи в рішенні проблем контролю якості об'єктів у медицині, фармації, екології, промисловості тощо			
1	10.00-10.20	Сухарев С.М., д.х.н., доцент Ужгородського національного університету	Спектроскопічні методи аналізу в моніторингу довкілля
2	10.20-10.40	Юрченко О.І., д.х.н., проф., зав. кафедрою хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна	Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення плюмбуму та кадмію у волоссі дітей
3	10.40-11.00	Рожицький М.М., д.ф.-м.н., професор Харківського національного університету радіоелектроніки	Визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах за допомогою сучасних наноматеріалів
4	11.00-11.20	Захарія О.М., к.х.н., доцент Одеського національного університету ім.І.І. Мечникова	Атомизатор графитовая «втулка-фільтр» в аналитической практике электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии
	11.20-11.50	Кава-брейк	
5	11.50-12.10	Кормош Ж.О., к.х.н., доцент Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки	Потенціометричні сенсори на основі іонних асоціатів та складних сульфідів: шляхи керування хіміко-аналітичними параметрами
Усні доповіді			
6	12.10-12.25	Ткаченко О.С., аспірант Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна	Електрохімічні сенсори на основі органо-кремнеземних матеріалів для визначення нітрит-іонів
7	12.25-12.40	Лозинська Л.В., аспірант Львівського національного університету імені Івана Франка	Спектрофотометрія нових азолідонів та застосування їх в аналізі

8	12.40-12.55	Журба К.С., аспірант Східноєвропейського національного університету імені Лесі України	Потенціометричні сенсори на основі іонних асоціатів похідних оцтової кислоти з катіонними основними барвниками
9	12.55-13.10	Мартинюк А.С., аспірант Національного університету харчових технологій	Співосадження в очищенні соку карбонатом кальцію
	13.10-14.30	Обід	
Нові та вдосконалені аналітичні індикаторні системи для розділення, концентрування та детектування речовин			
1	14.30-14.45	Старова В.С., к.х.н. асистент Київського національного університету імені Тараса Шевченка	Люминесцентные свойства фосфорсодержащих дендримеров с терминальными β-дикетонатными группами как биохимических наномаркеров
2	14.45-15.00	Паустовська А.С., аспірант Київського національного університету імені Тараса Шевченка	3,5,7,2',4'-пентагідроксифлавіон для люмінесцентного визначення флуориду, оксалату і тартрату
3	15.00-15.15	Калініченко А., аспірант Національного університету харчових технологій	Применение системы «электронный нос» на селективных пьезовесах для контроля хранимоспособности вареных колбас
4	15.15-15.30	Завоюра О., студент хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка	FRET studies of the mechanism of HIV-1 reverse transcription
5	15.30-15.45	Бардак В., студентка хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка	New fluorescent probe for testing the activity of drugs against NCp7
	15.45-16.15	Кава-брейк	
	16.15-16.35	Євтушенко Є.Г., Московський Держаний Університет ім. М.В. Ломоносова, Хімічний факультет, кафедра хімічної ензимології, керівник відділу науково-методичної підтримки Термо Техно	Застосування методів NTA и DLS для характеристики колоїдних розчинів та клінічної діагностики
	16.35-16.55	Смирний М.А., Термо Техно ЛЛС, заступник Глави Представництва	Застосування сучасних інструментів Thermo Scientific ARL для рішень елементного та структурних досліджень в аналітичній хімії
	17.00-18.30	Стендова сесія	
	19.00-21.00	Культурна програма	

12 червня 2014 року			
Усні доповіді			
Аналіз біологічно активних сполук та лікарських засобів.			
1	10.00-10.15	Матвійчук О.Ю., аспірант Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки	Розробка та оптимізація характеристик мембранних потенціометричних сенсорів для визначення мефенамінової та фенілантранілової кислот
2	10.15-10.30	Зубеня Н.В., аспірант Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки	Потенціометричні сенсори для визначення антигельмінтних засобів
3	10.30-10.50	Денисенко Т.О., аспірант Дніпропетровського університету імені О. Гончара	Спектрофотометричне визначення поліфенолів з використанням 18-молібдодифосфату
4	10.50-11.10	Скриннік М.М., аспірант Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського	Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в биоте методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии
	11.10-11.30	Кава-брейк	
	11.30-12.00	Круглий стіл. Підведення підсумків конференції.	
	12.00-13.00	Обід	
	13.00-15.00	Сесія Наукової Ради НАН України з аналітичної хімії	
Стендові доповіді			
Нові підходи в рішенні проблем контролю якості об'єктів у медицині, фармації, екології, промисловості тощо.			
1	Каліненко О.	Імпульсний УЗ в руйнуванні органічних сполук в розчинах кухонної солі та розсолу	
2	Панкова Г.О.	Міцелярно-екстракційне концентрування купруму, нікелю, плюмбуму та цинку оксихіноліном у фазу Triton X-114	
3	Рабошвіль К.О.	Спектрофотометрическое определение кобальта в пищевых продуктах и лекарственных препаратах	
4	Врублевська Т.Я.	Система рутин-паладій(II) та використання її в аналізі	
5	Плотиця С.І.	Полярнографічне визначення лідокаїну з використанням пероксомоносульфату	
6	Іщенко М.В.	Класифікація рожевих вин на основі аналізу спектроскопічних багатовимірних даних	
7	Пшинко Г.М.	Использование метода ИСП-МС для исследования качества природных вод	

<i>Нові та вдосконалені аналітичні індикаторні системи для розділення, концентрування та детектування речовин</i>		
1	Іванько Д.	Сольватохромізм нових люмінесцентних зондів на основі 3-гідроксифлавонів
2	Костенко Є.Є.	До питання про оцінку якості харчових продуктів
		Комплекси Меркурію з лікарськими препаратами та їх аналітичне застосування
		Схема визначення мікроелементного складу харчових продуктів з використанням методу ТФС
		Комплекси деяких металів з біологічно активними речовинами та їх аналітичне застосування
3	Штиков С.М.	Концентрирование амазалила на магнитних наночастицах
		Структура и таутомерия фенилазонафтолов
4	Трохименко А.Ю.	Йодометричне визначення пероксиду водню методом твердофазної спектрофотометрії
5	Зінченко Н.І.,	Різнолігандний комплекс Церію з алізаринкомплексом та флуоридом як індикаторна система для тест-визначення флуориду
6	Зуй О.В.	Визначення бромід-іонів у водах вимірюванням дифузного відбиття забарвлених концентратів
7	Скремінська Н.	Флуоресцентний зонд на основі 8-гідрокси-7-(4-метоксифеніл)хромено[5,6-d]-імідазол-9(1H)-ону
8	Макєєв А.Н.	Флуоресценція нових похідних азолахіноліну
9	Харченко О.І.	Похідні 1,2,4-триазолу як нові флуорофори для визначення цинку у біологічних зразках
10	Павлівська Ю.А.	Флуоресцентные свойства комплексов уранила с производными 1,2,4-триазола
11	Шепелева Ю.І.	Похідні 4-метил- та 4-феніл-2H-хромен-2-ону як флуоресцентні зонди для визначення вмісту води у органічному розчиннику
12	Савка І.В.	Нітрозо Р сіль як реагент для спектроскопічного визначення паладію(II)
13	Литивинчук А.С.	Імобілізація ацидокомплексів паладію та аргентуму на поверхні ЧАС-силікагелю та їх одночасне визначення
<i>Гібридні, комбіновані та хроматографічні методи аналізу.</i>		
1	Чеботарьов О.	Применение алгоритмов декомпозиции спектров смесей пищевых красителей для их определения
2	Харченко В.	Визначення антиоксидантів в напоях
3	Лаврека О.А.	Ультратонкое разделение элементов-аналогов в двойных системах Ti–Zr, Hf–Zr с использованием диметилхлорсиланаэросила, импрегнированного этанолом
4	Маценко І.Ю.	Мицеллярно-экстракционное концентрирование амлодипина и верапамила для ВЭЖХ определения

5	Романовська Н.	Вплив води на спектральні властивості ціанінового барвника в органічних розчинниках різної полярності Особенности концентрирования Cr(VI) на неорганических и органоминеральных адсорбентах с анионообменными свойствами различной природы
6	Мошковська В.Ю.	Мицеллярно-екстракційне концентрування про- изводных 1n-триазола для газохроматографического определения
7	Штиков С.М.	Тонкослойная хроматография каннабиноидов на си- луфолі і сорбфілі
8	Сумарокова Г.С.	Визначення фосфату сироватки крові комбінованими спектрофотометричним та хемілюмінесцентним мето- дами
9	Верба В.В., кхн	Твердофазно-спектрофотометричне і тест- визначення телуру
10	Іванова О.	Сорбційне концентрування та імуноферментне визна- чення сульфотіазолу
11	Левчик В.М.	Дисперсійна мікроекстракція парабенів
12	Смик Н.І.	Визначення меламіну сорбційно- спектрофотометричним методом
<i>Методи дистанційного контролю, сенсорні та тест-системи в аналізі. Проблеми метрології та стандартизації</i>		
1	Гуртова О.В.	Закріплення органічних реагентів в полімерному дис- персійному шарі для створення оптичних сенсорів
2	Гузенко О.М.	Использование сорбентов растительного происхож- дения при тест-определении Меркурия в водах
3	Петрушина Г.О.	Відновлення імпрегнованого на папері бісмутовмісно- го 18-молібдодифосфату
4	Тананайко О.Ю.	Электроосаждение биокompозитных пленок на основе SiO ₂ и их применение в амперометрических биосен- сорах
5	Бучик С.В.	Спектрофотометричні та люмінесцентні властивості катионних поліметинових барвників на поверхні гібри- дних плівок
6	Милюкин М.В.	Химический мониторинг органических токсикантов в водных системах Украины
<i>Аналіз біологічно активних сполук та лікарських засобів.</i>		
1	Криськів Л.	Застосування реакцій пергідролізу та пероксикислот- ного окиснення у фармацевтичному аналізі
2	Макуха О.Г.	Межфазное распределение аминокислот в системе вода – мицеллярная фаза TRITON X-100 при темпе- ратуре помутнения
3	Ткаченко В.	Количественное определение 4-аминобутановой кис- лоты в таблетках «Аминалон» методом мицеллярной тонкослойной хроматографии
4	Шолох М.	New dual-fluorescence amino acid Site-selectively re- ports on the interaction of nc(11-55) peptide with nucleic acids and with lipid membranes

Пленарні доповіді

Plenary Lectures

АНАТОЛІЙ ТЕРЕНТІЙОВИЧ ПИЛИПЕНКО – ВЧЕНИЙ, ПЕДАГОГ І КЕРМАНІЧ КИЇВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

О.А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: ozaporozh@ukr.net*

А.Т. Пилипенко – академік НАН України засл. діяч науки, лауреат Держ. премії України (03.05.1914 – 20.04.1993). Фах хіміка він отримав у Київському політехнічному університеті, закінчивши хімічний факультет у 1936 р. Там же у 19-1939 р. захистив кандидатську дисертацію на тему «К вопросу об определении тантала и ниобия», а через рік йому було присвоєно вчене звання доцента.

70 років тому А.Т.Пилипенко був зарахований на посаду доцента кафедри аналітичної хімії. Поряд із І.В. П'ятницьким він став улюбленим учнем видатного хіміка-аналітика акад. Бабка А.К., який на той момент очолював кафедру. В один день з І.В. Пятницьким у 1959 р. на засіданні спеціалізованої ради у Київському університеті захистив докторську дисертацію на тему «Исследования аналитических реактивов, содержащих титонную и тиольную группы». З 1960 р. працює професором кафедри аналітичної хімії, а з 1961 року після створення нової кафедри «Хімії і аналізу рідкісних елементів» - завідувачем цієї кафедри. А.Т.Пилипенко керував кафедрою 30 років (до 1991 р.). В цей час основну увагу його було зосереджено на розробці нового напрямку в аналітичній хімії – теорії дії органічних аналітичних реагентів, а також розвиткові загальної теорії фотометричних методів аналізу. Свої знання та ідеї він передавав не тільки співробітникам, а й студентам факультету спеціалізацій «Аналітична хімія» і «Хімія і аналіз рідкісних елементів», викладаючи впродовж багатьох років навчальну дисципліну «Органічні реагенти в аналізі». В цей час ним було видано у співавторстві підручники, зокрема Фотометрический анализ: Т.1. Общие сведения и аппаратура. М., 1968. Т.2., Методы определения неметаллов. М., 1974 . Органічні реактиви в неорганічному аналізі. К., 1972.

А.Т.Пилипенко був не лише викладачем і науковцем, а й керманичем Київського держуніверситету. В 1960-1968 р.р. він тричі обирався деканом хімічного факультету, а в з 1971 р.до 1975 р. працював проректором з навчальної роботи університету. Хіміки завжди відчували дефіцит аудиторних і лабораторних приміщень. Особливо гостро постало це питання наприкінці 1950-х років у зв'язку із збільшення прийому на перший курс. На момент обрання деканом А.Т.Пилипенка хімічний факультет займав дві будівлі. У триповерховій будівлі було розміщено лабораторії кафедри органічної і неорганічної хімії, а у чотириповерховій будівлі: 3 великі студентські лабораторії (на 1-му і 2-му поверхах – неорганічної, а на 3-му поверсі – аналітичної хімії. верх), а також Велика хімічна аудиторія. В 1961 р. Ректоратом університету І.Т. Швецем було ухвалено рішення про розширення площ хімічного корпусу за рахунок добудови всередину двору університету. Завдяки активності і наполегливості А.Т.Пилипенка вже у грудні 1961 р. було закладено перший камінь у будівництво нового хімічного корпусу. Під час цієї знаменної події були присутні Ректор університету,

декан хімічного факультету А.Т. Пилипенко, доценти Григоренко Ф.Ф., Гончаров А.І. Будівництво відбувалось за безпосередньої участі студентів хімічного факультету. Вже у літку 1963 р. новий корпус було введено в експлуатацію. В новому корпусі кафедри «Аналітичної хімії» і «Хімії і аналізу рідкісних елементів» отримали 2 поверхи. **Сьогодні комфортними умовами навчання хімічний факультет має завдячувати акад. А.Т.Пилипенку!**

А.Т. Пилипенко є уособленням тісної співпраці між університетом і Академією наук. Впродовж 25 років він очолював наукову раду АН УРСР з проблем аналітичної хімії. Він активно залучав співробітників, аспірантів і студентів до участі у наукових конференціях, сам був ініціатором і організатором багатьох конференцій і, зокрема, Першого українсько-японського симпозіуму з аналітичної хімії, який також було присвячено органічним реактивам. Сьогодні на хімічному факультеті функціонує одна кафедра «Аналітичної хімії», що була створена на основі кафедр «Аналітичної хімії» і «Хімії і аналізу рідкісних елементів». Співробітники кафедри продовжують розвивати започатковані А.Т. Пилипенком наукові напрямки. Зокрема, на кафедрі створено науковий напрямок "Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу». Загалом проблемі розробки і застосування а аналізі твердофазних органічних реагентів присвячено одну докторську і понад 20 кандидатських дисертацій. За останні 5 років видано низку навчальних посібників з методів молекулярної абсорбційної і емісійної спектроскопії. У рамках міжнародного партнерства діють спільні магістерські та аспірантські програми, виконуються численні наукові проекти, зокрема з університетами Франції, Великої Британії, Іспанії, Португалії і Бразилії. З 2000 р. на хімічному факультеті щорічно проводиться Міжнародна конференція студентів і аспірантів "Сучасні проблеми хімії", а у 2014 р. започатковано Міжнародну конференцію «Київська конференція з аналітичної хімії. Сучасні тенденції», яку цього року присвячено 100-річчю від дня народження А.Т. Пилипенка.

Щорічно співробітники хімічного факультету публікують понад 300 наукових статей, майже 200 з яких у міжнародних наукових журналах, 1/5 з них публікується співробітниками кафедри «Аналітичної хімії». Для проведення наукових досліджень на світовому рівні кафедра аналітичної хімії практично повністю забезпечена сучасним обладнанням, зокрема газовими хроматографами, мас-спектрометром, ЕТААС і ПААС, люмінесцентним, Уф/вид і ІЧ-спектрометрами, приладами для електрохімічних досліджень. Науковці кафедри активно співпрацюють з інститутами НАНУ, НАМНУ, зокрема "Технологический институт молока и мяса УААН", «Інститут нефрології», ІУЗ ім. Є.О. Патона НАНУ, Інститути поверхні, органічної хімії, хімії високомолекулярних сполук тощо. На знак пошани до вагомого внеску у розвиток хімічного факультету першій лабораторії з аналітичної хімії (№ 312) присвоєне ім'я А.Т. Пилипенка, кращі студенти-аналітики щорічно отримують іменну академічну стипендію Великої вченої ради КНУ. Улюблений вислів А.Т.Пилипенка «Працювати треба більше і наполегливіше» став девізом не одного покоління хіміків. Пам'ять про А.Т. Пилипенка буде жити доти, доки буде існувати хімічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

«ЛЕГЕНДЫ» АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ЗА ПРОШЕДШИЕ ПОЛВЕКА

Антонович В.П.

*Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины
Одесса, antonovichvp@ukr.net*

В прошедшие 50 лет в мировой аналитической химии регулярно возникали новые научные направления, реализация которых предполагала качественно новый уровень выполнения анализа разнообразных веществ и материалов. Сегодня уместно попытаться оценить эффективность соответствующих идей, которые в настоящее время можно иронически назвать «легендами». Не потому, что идеи были недостаточно обоснованными, а соответствующие исследования бесполезными, а потому, что «по большому счету» не оправдались ожидания принципиально новых аналитических решений.

Органические аналитические реагенты. Большие надежды связывали аналитики с направленным синтезом новых селективных реагентов, исходя из теории ЖМКО, знания функционально-аналитических группировок, особенностей электронного строения ионов металлов, привлекая к этому направлению квантово-химические расчеты (кроме разных экспериментальных методов). В результате исследователи разработали и реализовали подходы к улучшению селективности и чувствительности реакций некоторых новых реагентов. В качестве примера нужно назвать новые бис-азо-производные хромотроповой кислоты, бромированные триоксифлуороны, замещенные о-фенантролина, тиоксина. Однако надо признать, что реагентов, принципиально лучших, чем диметилглиоксим для никеля, о-фенантролин для Fe(II), фенилфлуорон для германия, дифенилкарбазид для Cr(VI), неокупроин для Cu(I), дитиол для Mo(VI), диаминонафталин для Se(IV), не было предложено.

Украинские (и не только!) аналитики помнят знаменитые дискуссии А.К.Бабко с Н.П.Комарем о необходимости и практической целесообразности строгого количественного описания равновесий образования окрашенных комплексов-аналитических форм. В поисках необходимых доказательств разными школами ученых были разработаны новые методики анализа, найдены эффективные аналитические формы, установлены константы ионизации и таутомеризации многих важных аналитических реагентов, обоснованы принципы прогнозирования буферных растворов для градуировки ионселективных электродов, существенно вырос уровень понимания механизмов реакций, имеющих значение для аналитической химии. В то же самое время пока «ломали копья» по вопросам: надо ли и как учитывать гидролиз высокозарядных ионов металлов, протолитические свойства аналитических реагентов, в прикладной аналитике постепенно перешли на атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные и рентгено-флуоресцентные методы определения элементов, создав для этих целей нужные приборы, тем самым радикально улучшив методическую, метрологическую и аппаратную базу аналитического контроля разных объектов анализа.

Завершить обзор «легенд» из области органических реагентов можно макроретероциклическими соединениями, надеждами на их «уникальную» селек-

тивность по отношению к ионам s-металлов согласно размерному фактору. Аналитики были уверены, что на основе краун-эфиров, криптанов, каликсаренов удастся синтезировать высокоселективные экстрагенты, мембраны для ионселективных электродов. Разумеется, исследования в области макроциклических комплексонов позволили получить множество новых интересных результатов, как фундаментального, так и прикладного характера. Достаточно назвать разнообразные катализаторы межфазного переноса. Но в аналитической химии успехи этого направления трудно назвать революционными и впечатляющими. Сегодня мы вынуждены констатировать, что на ионы калия продолжает оставаться самым избирательным и востребованным валиномициновый электрод.

Использование роботов в аналитической химии. В многочисленных работах, особенно японских аналитиков, прогнозировали масштабное использование роботов в аналитических лабораториях, в том числе не связанных с исследованиями радиоактивных или токсичных материалов. Это обещало максимальную автоматизацию аналитических процедур, минимизацию т.н. «человеческого фактора». Многие достижения этого направления успешно реализованы во многих приборах для рутинного анализа большого числа проб (экологических, биомедицинских, геологических и др.). Но обещанного и ожидаемого массового переоснащения химико-аналитических подразделений роботами так и не произошло.

Один метод, который позволит решать практически все аналитические задачи. Сегодня редко вспоминают прежние надежды на то, что большинство задач элементного анализа можно будет решать одним, но самым эффективным способом: полярографией, ААС, ИСП-АЭС. В соответствующих исследованиях было много сделано в области теоретических основ этих методов (что надо отнести к достижениям электрохимиков и спектроскопистов), расширены возможности практического приложения. В итоге все эти методы решают свои задачи: полярография остается одним из наиболее чувствительных способов определения свинца, «одноэлементность» не позволяет ААС стать универсальным методом и «заменить» другие подходы. Даже для таких эффективных методов, как ИСП-АЭС и ИСП-МС, известны ограничения: необходимость переведения анализируемой пробы в раствор, мешающее влияние высокой минерализации, исключительно высокая чистота реагентов, используемых для градуировки спектрометров.

Аналитическая нанохимия. Если все вышеназванные «легенды» можно рассматривать лишь ретроспективно, то аналитическая нанохимия относится к современному исключительно модному научному направлению. Обычно здесь рассматривают проблемы анализа нанообъектов и новые возможности использования наночастиц в аналитических целях. В настоящее время надо признать, что для украинских аналитиков реальных и практически важных нанообъектов крайне мало. Справедливости ради надо заметить, что и в зарубежных аналитических журналах соответствующих публикаций немного, что, возможно, связано с доминирующим влиянием на свойства наночастиц их размеров, а не химического состава. Нанозффекты и наночастицы более широко используют в аналитической химии. Сегодня с полным основанием можно признать нанохимическими работы прошлых лет аналитиков (в том числе украинских), свя-

занные с применением поверхностно-активных веществ в спектрофотометрии и люминесценции, исследованиями в области «организованных сред», «нанореакторов». Полученные в таких системах аналитические формы в большинстве случаев представляли коллоидные частицы, размеры которых соответствуют нанодиапазону. Тем не менее, хотя в ряде случаев с помощью ПАВ удалось улучшить чувствительность и даже избирательность некоторых реагентов, в аналитической практике «нанореакторы» используют достаточно редко. Весьма вероятно, что это связано не столько с достоинствами аналитических форм в мицеллярных средах, сколько с преимуществами других инструментальных методов анализа. Следует констатировать, что применение квантовых точек в люминесцентном анализе пока не позволило создать принципиально новые (с очевидными преимуществами) методы определения веществ.

В то время как многие аналитики пытались реализовать модные направления, в мировой аналитической практике стало нормой использование ИСП-МС, ИСП-АЭС, РФЛА, ААС-ЭТА в элементном анализе, различных вариантов хроматографии (особенно с масс-спектральным детектированием) для анализа и определения органических веществ.

Некоторым утешением аналитикам может служить тот факт, что в мировой науке регулярно возникают направления, которые обещают революционные изменения наших знаний о природе, принципиально новые технологии. К сожалению, управляемый и «холодный» термоядерный синтез, высокотемпературные сверхпроводники, супрамолекулярная химия подобных надежд пока не оправдали.

Можно утверждать, что в аналитике, прикладной науке по стимулам развития и решаемым задачам, нужно ориентироваться не на эфемерные чудеса, а на реальное и востребованное улучшение экспрессности, чувствительности, прецизионности анализа веществ и материалов. Каждый метод анализа, разработанный в рамках традиционных или популярных направлений, будет включен в арсенал аналитической химии в соответствии **со своими возможностями, ограничениями и обязательными преимуществами.**

В заключение уместно отметить, что и сегодня недостаточно эффективно решены вопросы вещественного анализа, прецизионного определения основных компонентов. В частности, нельзя исключать, что функциональные свойства популярных в последние годы квантовых точек зависят не только от их размеров, но и от стехиометрии, химических форм компонентов. Именно на решение таких задач (в русле модных или традиционных направлений) целесообразно сосредоточить свое внимание аналитикам.

НАНОАНАЛИТИКА – КАК ОТВЕТ НА НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ ПАРАДИГМУ 21 ВЕКА

С.Н. Штыков

*Национальный исследовательский Саратовский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: shtykovsn@mail.ru*

Появление в конце 20-го, начале 21-го веков эры нанотехнологий, включающих создание и использование наноматериалов с необычными оптическими, магнитными, электрическими, каталитическими и иными свойствами, привело к росту исследований по применению наноматериалов в медицине, материаловедении, информатике, физике, химии, биологии и других областях деятельности. В этом ряду первоначально полностью отсутствовала аналитическая химия, хотя многие разработки физиков, химиков и биологов заканчивались демонстрацией преимуществ наноматериалов, как правило, в различных методах анализа и особенно в химических сенсорах. Постепенно аналитики также включились в нанотехнологическую гонку, следствием чего стало появление термина «наноаналитика», однако из-за почти 10-летнего запаздывания этот термин не попал в различные словари и глоссарии по нанотехнологии [1]. Более того, термин «наноаналитика» первое время использовали только производители аппаратуры для названия своих лабораторий и пропаганды методов, таких как сканирующая туннельная, атомно-силовая, просвечивающая электронная микроскопии и т.д., целью которых было исследование морфологии и химический анализ поверхности, межфазных границ, а также определение размеров нанообъектов [2]. Анализ публикаций показывает, что термин «наноаналитика», которому чуть более 6 лет, в настоящее время трактуется достаточно неоднозначно, что привело к необходимости разработки её *концепции*, позволившей выделить её в отдельную область химического анализа [3-5].

Согласно этой концепции наноаналитика трактуется как «раздел аналитической химии развивающий принципы и методы применения в анализе нанотехнологий и особых свойств вещества в наноразмерном состоянии». Данное определение позволяет отнести к нанообъектам не только твердые наноматериалы с необычными поверхностными и квантовыми свойствами, но и жидкие самоорганизующиеся и существующие только в растворе наногетерогенные мицеллярные или объемные рецепторные системы, проявляющими супрамолекулярные, поверхностные эффекты и локальные эффекты среды, которые вместе с растворителем образуют так называемые «организованные среды». Как твердые, так и жидкие нанообъекты применяют в качестве *средств*, позволяющих улучшить аналитические и метрологические возможности различных методов определения, разделения и концентрирования. Жидкие нанообъекты активно использовали в анализе в 80–90-е годы 20 века, а в 21 веке основное внимание направлено на применение различных наноматериалов.

Вторая важная составляющая наноаналитики – нанотехнологии, которые можно разделить на две группы: технологии синтеза и модификации наноматериалов и технологии измерения размеров нуль-, одно-, двух- и трехмерных нанообъектов. Предметом измерительных нанотехнологий является определение размеров наночастиц, характеристика морфологии поверхности и межфазных границ, а также распознавание отдельных атомов и молекул на поверхности. В последнем случае важной и новой задачей является разработка методологии и нанометрологических стандартов, т.е. развитие нанометрологии. К этому направлению примыкает и создание наноаналитического инструментария, реализуемое при взаимодействии физиков и химиков.

Третья область наноаналитики – химический анализ самих нуль-, одно-, двух- и трехмерных нанообъектов и отдельных наночастиц, который позволит улучшить качество наноматериалов и, следовательно, качество результатов анализа с их применением в том или ином методе. Важно также понять, как можно направленно влиять на свойства жидких нанообъектов и солубилизованных в них аналитических систем. В последнее время появились работы, в которых демонстрируется совместное применение для целей химического анализа твердых и жидких нанообъектов.

Следует отметить, что область, обозначенная как “наноаналитика”, развивается очень быстрыми темпами. В год выходят десятки обзорных статей по всем указанным направлениям, посвященных не только совершенствованию (модификации) и использованию нанообъектов в различных методах анализа, но и их применению для анализа различных пищевых, биологических объектов и объектов окружающей среды, а также развитию измерительных нанотехнологий или объединению в одном цикле измерения размеров и химического состава нанообъектов.

В последние 3 года возникло такое совершенно новое направление, касающееся наноаналитики, как тераностика. Суть тераностики в создании нанообъектов, способных выполнять одновременно две задачи: доставку лекарственного средства к пораженному органу и диагностику факта доставки физическими методами, либо с помощью различных молекулярных или наноразмерных зондов. В этой области требуется объединение усилий по крайней мере специалистов трех-четырех областей: синтетиков-нанотехнологов, физиков, аналитиков и медиков. В итоге можно констатировать, что направление наноаналитики только начинает оформляться, перспективы его развития обширны и связаны с развитием не только трех указанных направлений, но и новых, которые пока еще не определились, например таких как тераностика.

1. *Словарь* нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / Под ред. С.В. Калюжного. М.: Физматлит, 2010. 528 с.; <http://www.nanodic.com>
2. <http://www.nanoanalytics.com>; <http://mathur.unikoeln.de/905.html>
3. *Штыков С.Н.* XIX Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Т.4: тез. докл., Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. С.301.
4. *Штыков С.Н.* II Съезд аналитиков России: тез. докл.
5. *Shtykov S.N.* Euroanalysis 17
6. *Штыков С.Н.* Вестн. Нижегородск. ун-та им. Н.И. Лобачевского, 2013, № 5 (1). С. 55–60.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-00450а

Нові та вдосконалені
аналітичні індикаторні системи
для розділення, концентрування та
детектування речовин

Novel and advanced
analytical indicator systems for
separation, pre-concentration and
detection of analytes

Усні доповіді

Oral Lectures

К ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ОЧИСТКЕ ВОД ОТ ОТХОДОВ МЫШЬЯКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Г.А. Тодрадзе, М.П. Квиникадзе, Н.В. Лория, Л.Г. Ахалбедашвили

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили,
Кавказский Институт Минерального Сырья им. Ал. Твалчрелидзе;
e-mail: xatuna050@mail.ru*

Бесконтрольное воздействие человека на природу в современных условиях создает большую опасность не только окружающей среде, но и существованию самого человека. Одним из наиболее опасных поллютантов с этой точки зрения является мышьяк и его соединения, токсические свойства которых известны с древних времен.

Проблема загрязнения мышьяковыми соединениями почвы, поверхностных и грунтовых вод особенно остро стоит в Грузии, где разработка мышьяковых руд началась в 1932 г. в Раче (Лухуни) и Нижней Сванетии (Цана). Переработка руд Лухунского месторождения осуществлялась в с. Урави на местном горно-обогатительном комбинате, в 27 км от места добычи. Полученные в результате термообработки токсичные газы распространялись на близлежащей территории, а образовавшийся токсичный огарок в результате отсутствия захоронения выбрасывался на территорию завода. Далее огарки мышьяка и другие остатки свободно вымывались водами р. Лухуни, откуда они поступали в р. Риони и далее в Черное море. В настоящее время на территории Уравского завода складировано и рассыпано примерно 100-110 тыс. т мышьякосодержащих веществ, в основном в виде огарков сульфидных руд и осадившегося из воздуха особо опасного белого мышьяка. Уже в 1982 году это вызвало очень высокий уровень загрязнения региона. После остановки предприятия в 1995 г. появилась надежда, что содержание As уменьшится в результате естественного вымывания. Это не подтвердилось проведенными анализами в 2001-2003, и далее в 2008-2012 гг. Оказалось, что во многих местах загрязнение возросло. Поэтому все более важной становится проблема очистки вод сорбционными и ионообменными методами с применением природных материалов.

Ранее нами было показано, что природные цеолиты клиноптилолит (CL) и морденит (MOR) в модифицированном виде довольно успешно поглощают ионы мышьяка из модельных растворов [1, 2], а в данной работе с целью улучшения сорбционных характеристик были приготовлены и опробованы сорбционные композиты на основе указанных цеолитов и диатомита (DT) для сорбции подвижных форм мышьяка из вод. Отбор материалов для анализа и непосредственно анализы проводились по соответствующим ГОСТам с применением фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии. Изучение сорбционных свойств композитов осуществлялось в проточном и циркуляционном режимах.

Полученные результаты показали, что сорбционная активность по отношению к AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} зависит в первую очередь от типа термохимической обработки композитов (ионами Fe^{3+} и Al^{3+}), концентрации модельного раствора, степени дисперсности, особенно от pH смеси и в меньшей степени от соотношения сорбентов в композитном составе. И все же наибольшее значение сорбции наблюдается для образцов с соотношением CL:MOR :DT, равным 2 : 1.5 : 1.5. Так, максимальная степень поглощения AsO_4^{3-} 46.4% при pH=3-4, и 77.6% при pH=9-10.

1. R. Kvatashidze, G. Todradze, T. Tortladze, N. Loria, G. Maisuradze. Study Adsorption of Arsenic Compounds from Solutions on Modified Mordenites. 17IZC, Moscow, July 7-12, 2013.
2. Ахалбедашвили Л.Г., Лория Н.В., Тодрадзе Г.А., Джанашвили Н.Е., Джалагания С.М. Определение степени загрязненности почв Западной Грузии и возможности их очистки модифицированными природными цеолитами. 9 Всеукраинская конференция по аналитической химии. Донецк, 16-20 июня, 2013.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ДЕНДРИМЕРОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ β -ДИКЕТОНАТНЫМИ ГРУППАМИ КАК БИОХИМИЧЕСКИХ НАНОМАРКЕРОВ

Старова В.С.¹, Запорожец О.А.¹, Янчук М.²,
Мажораль Ж.-П.², Каминад А.-М.²

¹*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01601, Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: starova-v@ukr.net*

²*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 Route de Narbonne,
31077, Toulouse, France*

На данный момент разработка новых классов дендримеров характеризующихся высокими флуоресцентными свойствами является актуальной задачей. По флуоресцентным свойствам дендримеры классифицируют на те, что содержат в строении молекулы органический флуорофор или люминесцентный металокомплекс; дендримеры имеющие флуоресцентные свойства за счет образования комплексного соединения типа «хозяин-гость» с молекулой флуоресцентного индикатора; а также дендримеры, флуоресценция которых обусловлена наличием периферийных функциональных групп, обладающих собственной флуоресценцией или приобретающих флуоресцентные свойства вследствие комплексобразования с ионами металлов. Последний тип люминесцентных дендримеров представляется наиболее перспективным для создания флуоресцентных зондов и биохимических наномаркеров, позволяющих проводить определение микроколичеств металлов в биологических объектах, диагностировать онкозаболевания, изучать межбелковые взаимодействия.

Особенности строения фосфорсодержащих дендримеров на основе гексафункционального циклофосфазенового ядра обеспечивают их способность формировать комплексы типа «хозяин-гость» с молекулами органического субстрата, и, следовательно, обуславливают перспективность применения таких дендримеров как эффективных наномаркеров и нанокапсул для адресной доставки биологически-активных веществ. При этом легкость функционализации поверхности дендримеров способствует синтезу принципиально новых высокомолекулярных соединений с наперед заданными свойствами. Так как β -дикетоны характеризуются высокими флуоресцентными и комплексообразующими свойствами функционализация поверхности фосфорсодержащих дендримеров β -дикетонатными группами представляется рациональным путем для разработки высокочувствительных люминесцентных зондов на их основе. Поэтому целью работы было изучить флуоресцентные свойства фосфорсодержащих дендримеров с терминальными β -дикетонатными группами и установить характер изменения флуоресцентных свойств дендримеров вследствие их взаимодействия с органическими субстратами разной природы.

Установлено увеличение интенсивности флуоресценции фосфорсодержащих дендримеров с терминальными 1,3-дикетонатными группами с увеличением их генерации. Сравнением интенсивности флуоресценции дендриме-

ров с терминальными бензальдегидными, хлорбензеновыми и 1,3-дикетонатными группами показано, что улучшение флуоресцентных свойств дендримера происходит за счет присоединения к его поверхности высокогидрофобных β -дикетонатных функциональных групп. Среди всех исследованных дендримеров наибольшей флуоресценцией характеризуется фосфорсодержащий дендример с терминальными β -дикетонатными группами четвертой генерации, что обуславливает возможность его применения как эффективного флуоресцентного маркера при разработке новых диагностических систем.

Методом флуоресцентной спектроскопии найдены значения критической концентрации агрегации фосфорсодержащих дендримеров разной генерации с терминальными β -дикетонатными группами. Установлено, что наименьшими значениями критической концентрации агрегации (ККА) характеризуются дендримеры третьей и четвертой генерации ($\text{ККА} \approx 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$), способность к самоагрегации дендримера второй генерации меньше ($\text{ККА} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$), а для дендримера первой генерации значение ККА наиболее высокое и составляет $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Вместе с этим показано увеличение способности фосфорсодержащих дендримеров к самоагрегации в среде органического растворителя с увеличением липофильности их терминальных групп.

На примере флуоресцентных индикаторов акридина, люцигенина, флуоресцеина показана способность фосфорсодержащих дендримеров с терминальными 1,3-дикетонатными группами взаимодействовать с органическими субстратами, а также установлено влияние заряда органического субстрата на состав образующихся при этом ассоциатов. Установлено два механизма взаимодействия дендримера с органическими веществами в условиях существования молекулярного раствора дендримера и после формирования его агрегатов. В молекулярных растворах флуоресценция дендримера увеличивается вследствие образования ассоциата дендример–органический субстрат, а в мицеллярном растворе дендримеров, наоборот, флуоресценция уменьшается. Такой характер взаимодействия наблюдается также и для белковых субстратов. Показана перспективность применения фосфорсодержащих дендримеров и их комплексов с органическими флуорофорами как наномаркеров для изучения межбелковых взаимодействий методом флуоресцентной спектроскопии.

Используя ряд аминокислот различной гидрофобности, как модельных органических субстратов, установлено влияние гидрофобности субстрата на специфику его взаимодействия с фосфорсодержащими дендримерами. Показано, что способность дендримера взаимодействовать как с гидрофильными так и гидрофобными субстратами увеличивается с ростом его генерации. При этом число молекул аминокислоты присоединенных к молекуле дендримера увеличивается с увеличением ее гидрофобности. Установлена зависимость состава и стойкости полученных ассоциатов дендример-аминокислота от генерации дендримера и гидрофобности аминокислоты.

Изучено изменение флуоресцентных свойств фосфорсодержащего дендримера с терминальными β -дикетонатными группами вследствие их комплексообразования с ионами металлов. Показана возможность применения таких комплексов как биохимических наномаркеров.

3,5,7,2',4'-ПЕНТАГІДРОКСИФЛАВОН ДЛЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ І ТАРТРАТУ

А.С. Паустовська, О.А. Запорожець, Л.С. Зінько, В.С. Сушко, Г.І. Бойко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: anastassin@rambler.ru*

В основу більшості методик визначення флуориду, оксалату і тартрату покладено конкурентні реакції руйнування забарвлених комплексів високозарядних іонів металів з органічними реагентами різних класів, зокрема гідрокси-флавонів. До основних недоліків таких методик слід віднести невисоку чутливість визначення та незадовільну вибірковість. Більш чутливими є методики, що базуються на утворенні різнолігандних комплексних сполук за участі аніонів. Чутливість методик зростає при використанні люмінесцентного методу детектування. Відомо [1], що у кислому середовищі 3,5,7,2',4'-пентагідрокси-флаво́н (морин) утворює з Zr(IV) стійкий флуоресціюючий одноріднолігандний комплекс. Відомостей щодо застосування цього комплексу для визначення вказаних аніонів у літературі нами не знайдено.

Дослідження показали, що введення флуориду, оксалату і тартрату до розчину, що містить комплекс Zr(IV) з Морином найпростішої стехіометрії, супроводжується зміною інтенсивності люмінесценції. В присутності мікрокількостей флуориду та оксалату квантовий вихід люмінесценції збільшується, що може свідчити на користь утворення різнолігандного комплексу. В присутності тартрату спостерігається гасіння люмінесценції, що, ймовірно, зумовлене руйнуванням одноріднолігандного комплексу Zr(IV). Ці зміни було покладено в основу розробки методик люмінесцентного визначення вказаних аніонів.

З метою оптимізації умов їх визначення, досліджено інтенсивність аналітичного сигналу залежно від вмісту компонентів індикаторної системи, кислотності розчину та порядку змішування компонентів.

Спектроскопічними методами досліджено природу взаємодії в трикомпонентних системах «Zr(IV)-Морин-флуорид (оксалат)». Обмежено логарифмічним методом зсуву рівноваги встановлено склад та стійкість домінуючих у розчині за оптимальних умов взаємодії комплексів. Запропоновано ймовірні схеми аналітичних реакцій.

Вивчено заважаючий вплив інших іонів, що здатні утворювати комплексні сполуки з компонентами індикаторної системи.

На основі отриманих результатів, розроблено методики визначення флуориду у чайних напоях, а також оксалату і тартрату – у продуктах харчування та біологічних рідинах.

Методику визначення флуориду успішно апробовано при аналізі чайних напоїв, тартрату – столових вод, солодоців та біологічних рідин. Метрологічні характеристики методик перевірено із застосуванням стандартних методів.

1. M. Katyal. Talanta, 1968, №15, P. 95–106.

FRET STUDIES OF THE MECHANISM OF HIV-1 REVERSE TRANSCRIPTION

O. Zavoiura¹, Y. Mely², K. Sharma², F. Przybilla², O. Zaporozhets¹

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Ukraine,
64/13 Volodymyrska St.*

²*University of Strasbourg, 60024, Strasbourg, France, 74 Route du Rhin
Oleksandrzavoiura1990@gmail.com*

Ensemble fluorescence spectroscopy measurements were performed in order to investigate the binding and polymerizing properties of human immunodeficiency virus-1 reverse transcription on (+)strand DNA synthesis. In order to assess the affinity of reverse transcriptase for its template-primer substrate, indirect titration FRET (Förster Resonance Energy Transfer) experiments were conducted. Namely, the reverse transcriptase labeled with Alexa-488 (FRET donor) was titrated with its template-primer labeled with tetramethylrhodamine (TMR) (FRET acceptor).

Furthermore, the kinetics of the (+)strand DNA synthesis, accomplished by reverse transcriptase, was studied and the rate constants were deduced by biexponential fitting of kinetic curves. In this approach, the duplex was labeled with Cy5 and TMR at its template and primer sequences respectively.

The inhibitory effects of nucleoside analogue (Azidothymidine) and non-nucleoside (Nevirapine) reverse transcriptase inhibitors on the process of (+) strand DNA synthesis were assessed. The IC₅₀ values for this step of retrotranscription, as well as the features of the mechanism of action were established. These preliminary results will be exploited as reference data for the deciphering of the functions of reverse transcriptase in single molecule FRET experiments at a later step.

NEW FLUORESCENT PROBE FOR TESTING THE ACTIVITY OF DRUGS AGAINST NCp7

V. Bardak¹, L. Kovalenko^{1,2}, M. Sholokh^{1,2}, Ie. Shulov^{1,2}, T. Keda¹, R. Linnik¹, V. Pivovarenko¹, Y. Mely², O. Zaporozhets¹

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv,*

64 Volodymyrska Street, Kyiv, 01033; e-mail: valia_bardak@ukr.net

²*Université de Strasbourg, Faculté de Pharmacie,*

74 Route du Rhin, 67401 Illkirch, France; e-mail: lesia.kovalenko@unistra.fr

Through the use of highly active anti-retroviral therapy (HAART), HIV infection was transformed into a chronic disease. HAART includes a combination of antiretroviral agents that block the activity of the three HIV-1 enzymes, namely reverse transcriptase, protease, and integrase. As a consequence, they prevent further replication of HIV. However, HIV rapidly mutates in response to the pharmacological pressure, and, as a result, drugs become ineffective. As a consequence, there is a strong need to develop innovative strategies targeting highly conserved HIV-1 proteins. In this respect, the HIV-1 nucleocapsid protein (NCp7) is a particularly interesting target, since it contains two highly conserved zinc fingers motifs. Moreover, NCp7 plays a key role in several steps of the virus lifecycle, notably in reverse transcription, integration and assembly. Thus, drugs directed against NCp7 should be highly efficient and lead to little or no resistance. In order to test and validate new drugs against NCp7, a detailed investigation of their mechanism of interaction with NCp7 is required. Fluorescence spectroscopy has been widely used for various applications in biological and biomedical research. As NCp7 is characterized by a rather low intrinsic fluorescence, it is necessary to use fluorescent probes, with high quantum yields and red-shifted spectra.

N-Carboxymethyl-N-(8-quinolylcarbamoylmethyl)aminoacetic acid (HR) is a promising fluorescent reagent for zinc(II) ions [1]. The purpose of this study was to show the perspectives of using HR, as a probe for zinc-containing peptides such as NCp7. We investigated herein the interaction of HR with a short peptide, NC(34-51), corresponding to the distal finger motif of NCp7, and its mutant, Ser36(35-60)NCp7. As a result of the interaction, an increase of the fluorescence intensity, higher for Ser36(35-60)NCp7, that has lower affinity for zinc ions, was observed. It was established that on interaction of HR with peptides, mixed-ligand complexes with stoichiometry 1:1:1 were formed. The equilibrium constants of the complexes were determined. Using HR as a fluorescent probe enabled to prove the model of action of EDTA, taken as an inhibitor of NCp7.

1. L. Kovalenko, Ie. Shulov, T. Keda, R. Linnik, O. Zaporozhets, V. Pivovarenko. The seventh international chemistry conference Toulouze-Kyiv, Kyiv, **2013**, 98.

Стендові доповіді
та заочна участь

Poster Presentations

СОЛЬВАТОХРОМІЗМ НОВИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ЗОНДІВ НА ОСНОВІ 3-ГІДРОКСИФЛАВОНІВ

Д.О. Іванько, І.О. Журба, Л.С. Зінько, Р.П. Линник,
О.А. Запорожець, В.Г. Пивоваренко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 62А; e-mail: d_ivanko@ukr.net*

Природні барвники класу флавоноїдів морин та кверцетин широко використовуються як фотометричні реагенти та високочутливі люмінесцентні індикатори для визначення високозарядних іонів металів. Реакції руйнування індикаторних комплексних сполук (КС) покладено в основу методик визначення аніонів, зокрема F^- , $C_2O_4^{2-}$, тартрату. Розроблено чутливі та вибіркові методики люмінесцентного визначення F^- та $C_2O_4^{2-}$ у формі різнолігандних КС з морином [1]. Похідні 3-гідроксифлавонів 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он (R_1) та вперше синтезований 6-хлоро-2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он (R_2) мають схожу будову та ФАУ морину, однак даних щодо їх використання в практиці аналізу в літературі не знайдено.

Метою даної роботи було дослідження хіміко-аналітичних властивостей похідних 3-гідроксифлавонів для використання їх як аналітичних реагентів.

Досліджено фотометричні та люмінесцентні властивості R_1 та R_2 в апротонних та протонодонорних розчинниках та їх сумішах. Результати спектроскопічних досліджень водно-органічних розчинів R_1 та R_2 в широкому діапазоні кислотності використані для розрахунку констант протолітичних рівноваг графічним, розрахунковим методом та методом Комаря. Отримані різними методами константи дисоціації та протонування реагентів задовільно узгоджуються між собою. Встановлено, що у досліджуваних водно-органічних сумішах реагенти існують у двох таутомерних формах, які різняться за своїми протолітичними властивостями. В присутності води спектри люмінесценції R_1 та R_2 в ацетонітрилі змінюються. При незначному вмісті води в CH_3CN спостерігали збільшення інтенсивності та батохромний зсув максимуму в спектрі обох реагентів, що покладено в основу розробки простих та чутливих методик визначення води в CH_3CN . При збільшенні вмісту води в CH_3CN спостерігали гасіння люмінесценції (R_1 та R_2), а також батохромний зсув максимуму в спектрі емісії R_1 . Положення λ_{max} в спектрі емісії R_1 може бути використано для експрес-оцінки вологості ацетонітрилу. Метрологічні характеристики методики перевірені методом «введено-знайдено» при визначенні мікрокількостей води в ацетонітрилі високої чистоти.

Паустовська А.С., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Сушко В.С., Яценко Т.П. Люмінесцентне визначення біоактивних аніонів за допомогою індикаторної системи Цирконій – морин // Тези доповіді на IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії. – Київ, 2013. – с. 52.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АМАЗАЛИЛА НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Т.А. Константинова, О.Р.Егунова, С.М. Герман, Н.А. Юрасов,
Д.А. Горин, С.Н. Штыков

*Национальный исследовательский Саратовский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: shtykovsn@mail.ru*

Магнитные наночастицы (МНЧ) обладают двумя важными достоинствами: высокоразвитой поверхностью, обусловленной малыми размерами частиц, и возможностью реализовать новый подход при концентрировании веществ, основанный на отделении сорбента от матрицы с помощью магнитного поля. Наночастицы магнетита получали на специальной установке химическим осаждением гидроксидом натрия из смешанного водного раствора солей железа (II) и (III) в соотношении 1: 2, из которых предварительно удаляли кислород пропусканием азота в течение 10 минут. Коллоидный раствор перемешивали 30 мин в атмосфере азота, отделяли МНЧ от раствора постоянным магнитом и сливали маточный раствор, вытесняя его током азота. Осадок магнетита промывали в токе азота при перемешивании 3 раза порциями по 50 мл дистиллированной воды. Водный коллоидный раствор МНЧ помещали в пластиковую пробирку и хранили при комнатной температуре. Процессы смешивания реагентов и промывки проводили в атмосфере азота, регулируя давление газа в каналах системой клапанов. Концентрация МНЧ в воде составила 25 мг/мл.

Предварительные исследования показали, что сорбция имазалила на МНЧ магнетита незначительна. Поэтому на второй стадии для увеличения эффективности сорбции гербицида поверхность магнетита покрывали оксидом кремния. Для этого 0.24 мл раствора магнетита помещали в химический стакан емк. 50 мл, добавляли при перемешивании магнитной мешалкой 67 мкл раствора поливинилпирролидона (для предотвращения агрегации МНЧ) концентрации 20 мг/мл (0.0013 г в 67 мкл этанола) и 20 мл этанола. Полученную суспензию перемешивали 15 минут, после чего также при перемешивании добавляли 0.3 мл гидроксида аммония и по каплям 0.13 мл тетраэтоксисилана. Для определения зависимости размера наночастиц и их ζ – потенциала от времени покрытия силикагелем через определенные интервалы времени (1, 2, 3, 4, 7 и 24 ч) отбирали пробы и проводили измерения на Zetasizer Nano Z. Установлено, что оптимальное время покрытия оксидом кремния составляет 6-7 часов.

Сорбцию имазалила проводили при перемешивании на шейкере используя раствор 1.2 мг магнетита в 4 мл воды, содержащей 0.01 мг/мл имазалила, при комнатной температуре. После сорбции магнитом отделяли маточный раствор. Количество сорбированного гербицида определяли по его остаточной концентрации в маточном растворе методом ГХ-МС с использованием градуировочного графика.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-00450а

СТРУКТУРА И ТАУТОМЕРИЯ ФЕНИЛАЗОНАФТОЛОВ

М.З.Т. Аль-Саиди¹, М.И.Сафарова², С.Н. Штыков¹

Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: shtykovsn@mail.ru

23АО НИТА-ФАРМ 410010, Саратов, ул. Осипова 1

Азосоединения широко применяют для фотометрического и люминесцентного определения металлов как в растворе, так и на поверхности твердой фазы. Одним из основных условий оптимизации комплексообразования ионов металлов с азосоединениями является присутствие реагента в определенной таутомерной форме, содержание которой можно регулировать введением различных заместителей и природой растворителя. В большинстве случаев равновесие между таутомерами малоподвижно, а разница в максимумах их спектров поглощения не превышает 10-30 нм. Нами синтезирована серия фенилазонафтолов, диазосоставляющими которых были анилин и сульфаниловая кислота, а азосоставляющей – 1-нафтол, в о-положении которого присутствовала или отсутствовала карбокси- или сульфогруппа, которые способны участвовать в образовании цикла с внутримолекулярной водородной связью. Полученные азосоединения охарактеризованы методами элементного анализа, термогравиметрии, УФ-, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Изучение спектров поглощения при варьировании концентрации этанола и воды показало, что азо-хинонгидазонное таутомерное равновесие наиболее подвижно для 4-(4-сульфофенилазо)-1-нафтол-2-сульфокислоты и 4-(4-сульфофенилазо)-1-нафтол-2-карбоксикислоты, т.е. на таутомерное равновесие большое влияние оказывает возможность участия ОН-группы нафталинового кольца во внутримолекулярной водородной связи. При переходе от воды к этанолу гидазоформа почти полностью переходила в азоформу. При отсутствии сульфогруппы в бензольном кольце азонафтола подвижность таутомерного равновесия при увеличении концентрации этанола значительно уменьшалась и практически полностью исчезала, если в о-положении к ОН-группе нафтола не было сульфо- или карбоксигрупп. Реагенты без о-заместителей в водной и этанольной средах присутствовали в основном в виде гидазоформы.

Установлено также, что для обоих о-замещенных групп реагентов разность между максимумами полос поглощения таутомеров варьировала в интервале 60-110 нм и их спектры почти не перекрывались. Показано, что аналогичные изменения таутомерного равновесия и спектров поглощения фенилазонафтолов происходят при их солюбилизации в мицеллах неионного ПАВ тритона X-100. Рассчитаны константы таутомерного равновесия в указанных средах. Полученные результаты позволяют предложить подход для направленного регулирования таутомерного равновесия в растворах азосоединений и совершенствования реакций комплексообразования с ионами металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-00450а

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

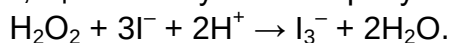
А.Ю. Трохименко, О.А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: annatrohimenko@ukr.net*

Методики визначення мікрокілЬкоостей H_2O_2 застосовуються у клінічній і біоаналітичній хімії та екологічному аналізі, оскільки H_2O_2 утворюється при окисненні біологічних субстратів, наприклад, глюкози розчиненим киснем у присутності відповідних оксидаз. Головними недоліками відомих фотометричних методик визначення H_2O_2 на основі його реакцій з хромогенними реагентами в присутності пероксидази або металопорфіринів є висока собівартість пероксидази та нестійкість її розчинів, а у разі металопорфіринів невелика різниця між максимумами світлопоглинання реагентів та їх адуктів з аналітом.

Метою роботи є розробка йодометричної методики визначення H_2O_2 шляхом окиснення аналітом йодиду з наступним детектуванням адсорбованого на поверхні ППУ йоду методом твердофазної спектrophотометрії (ТСФ).

В основу даної методики визначення H_2O_2 покладено реакцію взаємодії пероксиду з йодидом, що каталізується в присутності солей Mo(VI) :



Йод, що утворився, вилучали в динамічному режимі за допомогою ППУ і реєстрували поглинання сорбенту в тонкому шарі. Для встановлення оптимальних умов перебігу редокс-реакції вивчено залежність оптичної густини розчинів від концентрації йодиду, каталізатора Mo(VI) , а також кислотності середовища і температури. На основі отриманих результатів, подальші дослідження проводили при концентрації йодиду $4,0 \text{ ммоль/дм}^3$, сірчаної кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$, Mo(VI) $1,0 \text{ мкмоль/дм}^3$. Загальний об'єм розчинів становив $10,0 \text{ см}^3$. Вилучення йоду супроводжується зміною забарвлення дисків ППУ від білого до жовто-коричневого (λ_{max} 370 нм). Характер ізотерми сорбції йоду на ППУ свідчить про високу спорідненість сорбату до сорбенту. Максимальна ємність ППУ за йодом на ділянці хемосорбції становить 15 мкмоль/г .

Лінійна залежність між аналітичним сигналом і концентрацією H_2O_2 у розчині зберігається у межах $(0,06\text{--}0,6) \text{ мг/дм}^3$ і описується рівнянням $A = (15,0 \pm 4,0) \cdot 10^{-3} + (1,09 \pm 0,01) \cdot c \text{ (мг/дм}^3\text{)}$, $R=0,95$, $n=9$, $R^2=0,998$. Межа виявлення за 3σ -критерієм становить $0,02 \text{ мг/дм}^3$. Мінімальна визначувана концентрація H_2O_2 становила $0,06 \text{ мг/дм}^3$.

Запропонована методика визначення мікрокілЬкоостей H_2O_2 у водних розчинах є простою і екологічно безпечною. Супутні речовини у кількостях, зазвичай присутніх у природних водах, не заважають визначенню. При виконанні методики не утворюються токсичні відходи. Як сорбент використовується матеріал, що випускається промисловістю. Інших методик визначення H_2O_2 ТСФ методом з використанням ППУ у літературі не виявлено.

РІЗНОЛІГАНДНИЙ КОМПЛЕКС ЦЕРІЮ З АЛІЗАРИНКОМПЛЕКСОНОМ ТА ФЛУОРИДОМ ЯК ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА ДЛЯ ТЕСТ- ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ

Зінченко Н.І., Паустовська А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; Zinchenko-Natasha@mail.ru*

Флуорид є необхідним для нормального функціонування людського організму мікроелементом, оскільки за його участі проходять процеси формування і росту кісткової тканини та зубів. Фтор міститься у багатьох продуктах харчування, однак, відомо, що на 70 % F^- засвоюється організмом саме з питною водою (добова потреба становить 1-1,5 мг фтору). Населення районів, у водах яких вміст фтору є низьким, часто страждає на карієс та пародонтоз. В такому випадку воду фторують, як, наприклад, в окремих районах США. В Україні вміст фтору в артезіанських водах значний (0,7 – 1,5 мг/л). В окремих районах, зокрема Полтавській області та Миргородському мінеральному родовищі вміст елемента у водах значно перевищує норму (ГДК=1,5 мг/л фтору). Населення цих регіонів схильне до захворювання на флюороз зубів. Крім того, через тривале надмірне споживання F^- у дитячому віці високими є ризики розвитку флюорозу скелету, що особливо небезпечний через виникнення важких невиліковних патологій рухового апарату. Тому створення простих та експресних тест-методик визначення F^- є актуальним завданням аналітичної хімії. Для визначення вмісту F^- використовують потенціометричні та спектрофотометричні методики, але для них характерна незадовільна вибірковість, невисока чутливість, необхідність використання спеціального обладнання, що унеможливорює їх використання поза межами лабораторії. Більшу вибірковість має методика спектрофотометричного визначення F^- з індикаторною системою $La(III)$ - алізаринкомплексон (АК). Однак, для неї характерна недостатня чутливість та відносно повільна швидкість встановлення рівноваги. Раніше було розроблено методику твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ) визначення F^- , в основу якої покладено вилучення іммобілізованим на поверхні силікагелю цетилтриметиламоній бромідом (ЧАС) різнолігандного комплексу, що утворюється при взаємодії $La(III)$ з АК у присутності F^- . Однак, діапазон кольорової тест-шкали виявився завузьким через невисоку контрастність гетерофазної реакції.

Метою даної роботи була оптимізація умов ТСФ визначення флуориду та розробка придатної для аналізу природних вод візуальної тест-шкали.

Спектрофотометричним методом досліджено комплексоутворення іншого лантаніда $Ce(III)$ з АК у розчині та на поверхні розділу фаз «розчин комплексу $Ce(III)$ з АК–іммобілізований на аеросилі ЧАС» за відсутності та у присутності F^- . Обмежено логарифмічним методом визначено константу стійкості одноріднолігандного комплексу. Досліджено кінетику та отримано ізотерми сорбції різнолігандного комплексу. Оптимізовано умови ТСФ визначення Флуориду. Розроблено візуальну тест шкалу для визначення Флуориду та апробовано її на зразках природних та мінеральних вод.

ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ У ВОДАХ ВИМІРЮВАННЯМ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ ЗАБАРВЛЕНИХ КОНЦЕНТРАТІВ

О.В. Зуй, Ю.І. Мазна

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
03680, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42;
e-mail: olegzuy@gmail.com*

Відомо, що бром у природних водах переважно існує у вигляді бромідів. У питних водах гранично допустима концентрація бромід-іонів становить 0,2 мг/л. Для визначення бромідів у водах описані фотометричні, електрохімічні, кінетичні, нейтронно-активаційні методи, а також методи із застосуванням іонної та газової хроматографії. Найбільш широке практичне застосування знайшли фотометричні методи визначення бромідів у розчинах, а також потенціометричні із застосуванням іон-селективних електродів. У більшості випадків фотометричні методи базуються на окисненні бромиду до бромату або до брому, розкладі надлишку окисника та визначенні брому за знебарвленням органічних реагентів або за утворенням забарвлених сполук у розчині внаслідок бромовання. До раціонального асортименту реагентів такого типу на бром увійшли феноловий червоний, флуоресцеїн, фуксин.

Метою цієї роботи було дослідити найбільш чутливі методи визначення бромідів у водах, модифікувати їх із залученням детектування вимірюванням дифузного відбиття тонкого шару забарвленого концентрату та рекомендувати найбільш практичні з них. Слід відзначити, що визначення бромід-іонів спектроскопією дифузного відбиття до теперішнього часу не описане.

Випробуваний метод з використанням флуоресцеїну [1] шляхом подальшого фільтрування отриманих внаслідок бромовання флуоресцеїну забарвлених у рожевий колір розчинів через мембранні фільтри та вимірювання інтенсивності дифузного відбиття утворених на фільтрах забарвлених концентратів.

Відомо, що при бромованні жовто-зеленого розчину флуоресцеїну утворюється рожево-червоний еозин. Еозин легко сорбується на різних поверхнях [2]. Наші дослідження показали, що при фільтруванні забарвлених розчинів через нітроцелюлозні мембранні фільтри інтенсивність рожевого забарвлення отриманих концентратів зростає пропорційно вмісту бромід-іонів у пробі. Межа виявлення становить 30 мкг/л іонів бромиду, що задовольняє вимогам аналізу питних вод. У доповіді обговорено вплив сторонніх іонів на визначення бромиду у запропонованій нами модифікації та наведено результати аналізу деяких підземних вод на вміст бромід-іонів розробленим і для порівняння - стандартним методами. Запропонований метод є більш експресним і більш дешевим, ніж інші відомі методи.

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. *Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов*, М.: Химия, 1974, 360 с.
2. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А., *Химия и технология воды*, 1993, 15, С. 113–120.

ПОХІДНІ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ ЯК НОВІ ФЛУОРОФОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ У БІОЛОГІЧНИХ ЗРАЗКАХ

О.І. Харченко, В.С. Старова

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: starova-v@ukr.net*

Цинк є життєво важливим для людини мікроелементом, який регулює ріст людини, забезпечує нормальне функціонування органів чуття та приймає участь у синтезі гормонів щитовидної залози. Найбільш чутливим методом визначення цинку у біологічних об'єктах є люмінесцентний метод. Розробка нових високочутливих флуоресцентних зондів для визначення цинку у біологічних зразках є сучасною актуальною задачею. При цьому основною вимогою при розробці нових флуоресцентних зондів є висока гідрофобність флуорофора, що дозволяє йому залишатись на поверхні міжклітинної мембрани. Похідні 1,2,4-триазолу характеризуються власною флуоресценцією та високою гідрофобністю ($\log P \geq 3$), що, з нашої точки зору, зумовлює перспективність їх використання для визначення мікрокількостей цинку у біологічних зразках.

Різна будова досліджених 1,2,4-триазолів дозволила прослідкувати вплив природи замісника на їх флуоресцентні властивості. Встановлено, що ведення електроакцепторного замісника у будову молекули 1,2,4-триазолів призводить до покращення флуоресцентних властивостей молекули. Примітно, що електронодонорні замісники не лише збільшують інтенсивність флуоресценції але й зсувають максимум емісії у більш довгохвильову область. Показано, що комплексоутворення 1,2,4-триазолів з цинком супроводжується збільшенням інтенсивності флуоресценції. Найбільш перспективним для визначення іонів цинку вбачається 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксіфеніл)-1,2,4-триазол, що характеризується флуоресценцією в більш довгохвильовій області спектру ($\lambda^{em} = 533$ нм) порівняно із іншими дослідженими у роботі лігандами ($\lambda^{em} < 400$ нм). Разом з цим комплексоутворення 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксіфеніл)-1,2,4-триазолу з іонами цинку супроводжується великим батохромним зсувом спектру збудження (>100 нм). Аналізом отриманих спектрів флуоресценції встановлено формування двох комплексних сполук 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксіфеніл)-1,2,4-триазолу з цинком складу M:R = 1:2 та 1:1 та розраховані їх константи стійкості. Структурні формули одержаних комплексів наведено на рис.1. Розроблено методику флуориметричного визначення цинку у зразках волосся та нігтів.

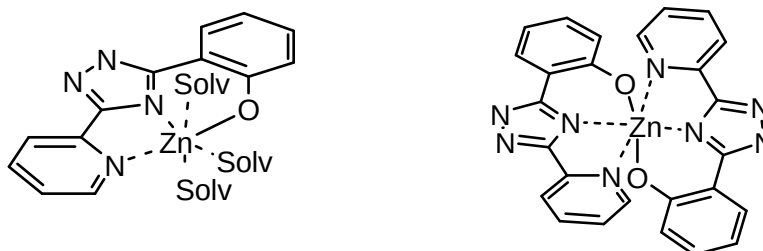


Рис. 1. Структурні формули комплексів цинку з 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксіфеніл)-1,2,4-триазолом

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛА

Ю.А. Павливская, А.В. Ващенко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01601, Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: yuliyapavlivska@mail.ru

1,2,4-Триазолы являются интересными представителями класса азотсодержащих гетероциклов которые находят широкое применение в материаловедении при производстве координационных полимеров на их основе, бионеорганической химии при разработке модельных систем для изучения процессов электронного переноса в биологических соединениях, а также в качестве флуоресцентных индикаторов для определения микроколичеств металлических ионов, в частности платиноидов и уранил иона. При этом синтез и исследование свойств новых производных 1,2,4-триазолов остается актуальной задачей. Целью работы было установить флуоресцентные свойства производных 3-(2-пиридил)-5-(2-оксифенил)-1,2,4-триазола и 3,5-ди-(2-оксифенил)-1,2,4-триазола, а также их комплексных соединений с уранил ионом.

Показано, что интенсивность флуоресценции производных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола увеличивается с уменьшением значения константы Гаммета заместителя, введенного в строение молекулы.

На рис. 1. приведены структурные формулы исследованных координационных соединений уранила. Установлено уменьшение интенсивности флуоресценции лиганда вследствие комплексообразования с уранил ионом. Примечательно, что флуоресцентные спектры данных координационных соединений характеризуются интенсивной полосой эмиссии в длинноволновой области спектра при ≈ 650 нм. На примере фенилаланина и овальбумина показано, что комплексы уранила с производными 1,2,4-триазола, характеризующихся ненасыщенной координационной сферой, могут выступать эффективными сенситизаторами люминесценции биологически-активных веществ.

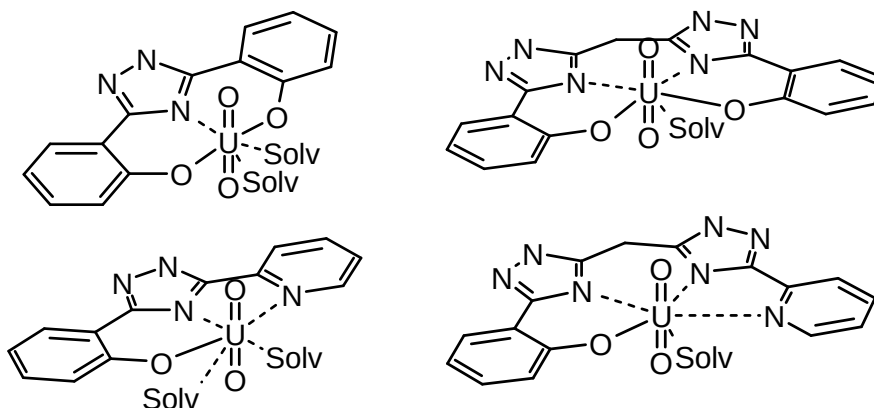


Рис. 1. Структурные формулы комплексов уранила с производными 3-(2-пиридил)-5-(2-оксифенил)-1,2,4-триазола и 3,5-ди-(2-оксифенил)-1,2,4-триазола.

ДО ПИТАННЯ ПРО ОЦІНКУ ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко

*Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: kostenkoelizaveta@ukr.net*

Відомо, що для оцінки якості харчових продуктів використовують визначення таких показників як органолептичні, волога, зольність, вміст білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, мікроелементів. Серед них відсутній такий показник харчової цінності як здатність основних компонентів та харчових добавок зв'язувати токсичні метали (Pb (II), Cd (II), Hg (II)) та виводити їх після перетравлювання з організму людини.

Нами встановлено, що основні компоненти харчових продуктів здатні зв'язувати токсичні метали в основному за рахунок утворення комплексних сполук з їх білковою частиною [1], а також з іншими компонентами харчових об'єктів. З цією метою метал-індикаторним методом [2] були встановлені кількісні характеристики складу і стійкості комплексів амінокислот, фрагменти яких входять до складу білків харчових продуктів, зокрема з іонами Pb (II), Cd (II) та Hg (II).

Можна зробити припущення, що частина іонів токсичних металів зв'язується за рахунок комплексоутворення з:

1. фрагментами амінокислот за схемою:
$$2 \text{ R-HC(NH}_2\text{)-COOH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow (\text{R-HC(NH}_2\text{)-COO}^-)_2 \text{ Pb} + 2 \text{ H}^+$$
2. пектиновими речовинами за схемою:
$$2 \text{ -R-HC(OH)-COOH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow (\text{-R-HC(OH)-COO}^-)_2 \text{ Pb} + 2 \text{ H}^+$$
3. вітамінами та іншими біологічно активними речовинами за схемою:
$$2 \text{ -R-HC(OH)}_2 + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow (\text{-R-HC(O}^-)_2 \text{ Pb} + 2 \text{ H}^+$$
4. за рахунок фізичної адсорбції на поверхні харчових продуктів та сировини.

В роботі наведені результати дослідження протекторних властивостей різних груп харчових продуктів. Визначення іонів Pb (II), Cd (II), Hg (II) виконували фотометричним та твердофазним спектрофотометричним методами.

1. Костенко Є.Є., Бутенко О.М. Наукові праці НУХТ. – 2012. - № 44. – С. 85 – 91.
2. Бабко А.К., Штокало М.Й. Металл-индикаторный метод изучения комплексов в растворе. – К.: Наукова думка, 1969. – 100 с.

КОМПЛЕКСИ МЕРКУРІЮ З ЛІКАРСЬКИМИ ПРЕПАРАТАМИ ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко

*Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: kostenkoelizaveta@ukr.net*

Відомо, що солі меркурію (II) та його комплексні сполуки з амінокислотами входять до складу окремих фармацевтичних препаратів (наприклад «Меркурід», «Витурид» тощо), які широко використовуються для лікування онкологічних захворювань [1]. Тому створення нових доступних методик визначення меркурію (II) є актуальним.

Важливим також є створення нових лікарських форм, що містять меркурій (II), як добавок при розробці харчових продуктів лікувально-профілактичної дії для онкологічних хворих. З цією метою нами було досліджено комплексоутворення меркурію (II) з анальгетиками та водорозчинними вітамінами метал-індикаторним методом [2].

Встановлено, що Hg (II) з анальгетиками та водорозчинними вітамінами утворює безбарвні комплексні сполуки, що поглинають світло в ультрафіолетовій області спектра. Як індикаторний використовували комплекс Hg (II) зі СФАЗ. Як систему порівняння – комплекс Hg (II) з $C_2O_4^{2-}$. Якщо до забарвленого комплексу Hg (II) додати досліджувані препарати (R) в діапазоні концентрацій $(0,1 - 20) \times 10^{-3}$ моль/л, спостерігається послаблення первинного забарвлення розчину завдяки утворенню безбарвних комплексів Hg (II) з R. Як критерій оцінки відносної стійкості досліджуваних комплексів використовували концентрацію ліганда, яка необхідна для обезбарвлювання первинного забарвлення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі $[Hg^{2+}]_{вільн.} = n \times 10^{-m}$ моль/л). Останню величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системі порівняння: Hg(II)–СФАЗ– $C_2O_4^{2-}$. Встановлені склад і стійкість досліджуваних комплексних сполук. Вони були виділені та внесені до різних харчових продуктів з метою дослідження органолептичних та фізико-хімічних показників останніх.

1. *Хелатные комплексы ртути с цистеином и метионином, способ их получения и лекарственный препарат «Меркурід»* - модулятор апоптоза, обладающий противоопухолевым, противовирусным, противопаразитарным и иммуномодулирующим действием [Текст] : пат. 2456001 Рос. Федерация: МПК Рос. Федерация: А61К 33/28, А61К 31/198, С01G 13/00, А61Р 35/00, А61Р 31/12, А61Р 37/02, А61Р 33/00 (2006.01) / Гусев С.Н., Гусев Р.С., Грамма А.И.; заявители и патентообладатели Гусев С.Н., Гусев Р.С., Грамма А.И. – № 2010107176/15; заявл. 26.02.10; опубл. 20.07.12, Бюл. № 25. – 3 с.
2. *Бабко А.К., Штокало М.Й.* Металл - индикаторный метод изучения комплексов в растворе. – К.: Наукова думка, 1969. – 100 с.

КОМПЛЕКСИ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ З БІОЛОГІЧНО АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко, Н.М. Грегірчак

*Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: kostenkoelizaveta@ukr.net*

Створення нових металокомплексних медичних препаратів, нових харчових продуктів лікувально-профілактичної дії на їх основі, розробка нових аналітичних методик визначення як лікарських препаратів, так і мікрокількостей іонів металів не можливе без попереднього вивчення хімізму взаємодії в системах метал-біологічно активна речовина або лікарський препарат.

В літературі є обмежена інформація щодо вивчення комплексоутворення іонів окремих металів з антибіотиками макролідного, аміноглікозидного, пеніцилінового та цефалоспоринового рядів, з амінокислотами та іншими препаратами [1,2].

В роботі представлені результати дослідження комплексоутворення в системах: Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III) – анальгін, папаверин, дібазол, кофеїн, піридоксин метал-індикаторним методом, оскільки в літературі такі дані відсутні. Встановлено, що іони металів з досліджуваними препаратами утворюють безбарвні комплексні сполуки, що поглинають світло в ультрафіолетовій області спектра. Як індикаторні використовували комплекси Pb (II) і Hg (II) зі СФАЗ, Cu (II), Zn (II), Cd (II), Fe (III) з КО. Як системи порівняння – комплекси: Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III) з $C_2O_4^{2-}$. Якщо до забарвлених комплексів Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III) додати досліджувані препарати (R) в діапазоні концентрацій $(0,1 - 2,0) \times 10^{-3}$ моль/л, спостерігається послаблення первинного забарвлення розчину завдяки утворенню безбарвних комплексів металів з R. Як критерій оцінки відносної стійкості досліджуваних комплексів використовували концентрацію ліганда, яка необхідна для обезбарвлення первинного забарвлення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі $[M^{i+}]_{\text{вільн.}} = n \times 10^{-m}$ моль/л. Останню величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системах порівняння: Pb (II), Hg(II)–СФАЗ– $C_2O_4^{2-}$ та Cu (II), Zn (II), Cd (II), Fe (III)–КО– $C_2O_4^{2-}$. Встановлені склад та стійкість комплексних сполук. Крім того була досліджена бактерицидна активність вивчених раніше комплексних сполук Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III) зі стрептоцидом та стрептоміцином. В роботі представлені результати вивчення впливу комплексних сполук на *Enterococcus*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*.

1. Алексеев В.Г. Ионные равновесия в рас творах пенициллинов, цефалоспоринов и их металлокомплексов // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 // Тверской гос. ун-т. – Тверь, 2010. – 48 с.

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КОМПЛЕКСУ Eu(III) У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК

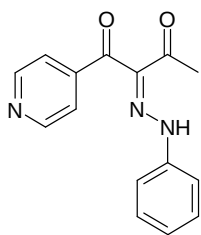
І.С. Черепенко, Ю.П. Бас, О.А. Запорожець, В.О. Ковтуненко,
Л.М. Потіха, Т. Бульда

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: iryna.cherepenko@gmail.com

Стрімке зростання виробництва лікарських форм, фітопрепаратів, біологічних добавок і продуктів харчування з високим вмістом органічних відновників, так званих антиоксидантів, спричиняє необхідність розробки нових чутливих методик контролю їх якості. До таких речовин відносять поліфеноли, які здатні нейтралізувати негативну дію на здоров'я людини вільних радикалів, що утворюються в організмі за несприятливих екологічних умов, викликаючи онкологічні та серцево-судинні захворювання. Для контролю якості фітопрепаратів та біодобавок застосовують інтегральний показник – сумарний вміст поліфенолів, основний внесок у який роблять флавоноїди та таніни. Тому контроль вмісту цих речовин є актуальною задачею сучасної аналітичної хімії.

Ефективним у цьому аспекті є застосування сенсibilізованої люмінесценції бета-дикетонатних комплексів лантанідів. Відомо, що іони лантанідів утворюють комплексні сполуки як з бета-дикетонами, так і поліфенолами, за рахунок наявності у їх молекулах донорних атомів Оксигену.

Метою роботи було дослідження впливу поліфенольних сполук на люмінесцентні властивості комплексу Європію з похідними бета-дикетону. Для досягнення поставленої мети, як комплексоутворювач обрано нову речовину (**I**), у структурі якої є бета-дикетонатна група.



2-(2-фенілгідразин-1-іліден)-1-(піридин-4-іл)бутан-1,3-діон

Речовина (**I**)

Як сенсibilізатори обрали такі поліфеноли, як кверцетин і танін.

Методом рН-метричного та спектрофотометричного титрування досліджено протолітичні властивості реагенту (**I**) та розраховані його константи дисоціації. Речовина (**I**) має максимум поглинання при $\lambda=380$ нм. При додаванні до (**I**) розчину Eu(III) спостерігається лінійне зменшення поглинання реагенту. При цьому у спектрі випромінювання з'являється смуга у синій ділянці, яка характерна для люмінесценції комплексів Eu(III).

При додаванні кверцетину та таніну відбувається пропорційне збільшення інтенсивності люмінесценції як у кислому, так і лужному середовищах.

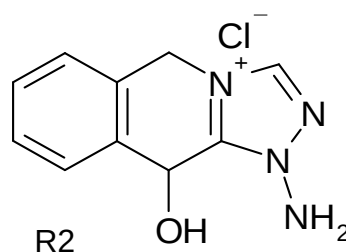
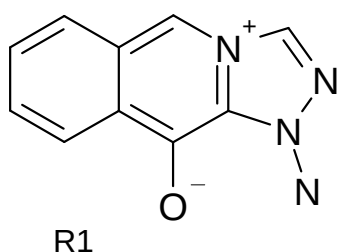
Отримані результати свідчать про перспективність використання комплексу Eu(III) з реагентом (**I**) для розробки методики визначення поліфенолів методом сенсibilізованої люмінесценції лантанідів.

ФЛУОРЕСЦЕНЦІЯ НОВИХ ПОХІДНИХ АЗОЛОХІНОЛІНУ

А.М. Макєєв, А.В. Шелепюк, Т.Є. Кеда, Л.М. Потіха, О.А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13*

Розробка нових органічних реагентів з хромофорними і люмінесцентними властивостями є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Метою даної роботи були синтез та дослідження спектральних і хіміко-аналітичних властивостей сполук: 1-аміно-1*H*-[1,2,4]тріазоло[1,5-*b*]ізохінолін-4-іум-10-олату (R1) і 1-аміно-10-гідроксі-5,10-дигідро-1*H*-[1,2,4]тріазоло[1,5-*b*]ізохінолін-4-іум хлориду (R2):



R1 має інтенсивні смуги поглинання і люмінесценції у ацетонітрилі, етанолі та диметилсульфоксиді, інтенсивність яких зменшується з часом. Цей процес прискорюється при УФ-опроміненні та додаванні води до розчинів R1 у органічних розчинниках.

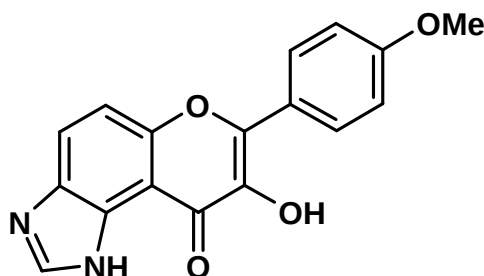
R2 також характеризується високими значеннями молярного коефіцієнту поглинання і квантового виходу та водночас проявляє більшу стабільність при зберіганні у розчині. Гіпсохромний зсув максимуму смуги флуоресценції при введенні до системи протонного розчинника може бути використаний для визначення вмісту води у органічних розчинниках. Це дає підставу вважати R2 перспективним люмінесцентним реагентом, зокрема чутливим до мікрооточення.

ФЛУОРЕСЦЕНЦТНИЙ ЗОНД НА ОСНОВІ 8-ГІДРОКСИ-7-(4-МЕТОКСИФЕНІЛ)ХРОМЕНО[5,6-D]-ІМІДАЗОЛ-9(1H)-ОНУ

Н. Скремінська, Т. Кеда, О. Запорожець, В. Пивоваренко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
e-mail: skreminska.natali@gmail.com

Розробка нових люмінесцентних зондів є важливим завданням сучасної аналітичної хімії. Метою даної роботи був синтез і вивчення спектральних і хіміко-аналітичних властивостей нового реагенту класу флаванолів 8-гідрокси-7-(4-метоксифеніл)хромено[5,6-d]імідазол-9(1H)-ону (HR):



Показано, що HR має дві смуги люмінесценції у розчинах ДМСО з $\lambda_{\max}$ 430 і 530 нм. У розчині вода-ДМСО інтенсивність короткохвильової смуги значно зростає і спостерігається її батохромний зсув ($\lambda_{\max} = 450$ нм), квантовий вихід люмінесценції при цьому, розрахований відносно стандарту – хінін сульфату, становить 5,9%. Досліджено кислотно-основні властивості HR, визначено константи дисоціації і протонізації реагенту.

З огляду на наявні функціонально-аналітичні угруповання HR досліджено флуоресценцію реагенту у присутності іонів цирконію(IV). Вивчено залежність флуоресценції від кислотності середовища. Показано, що інтенсивність флуоресценції реагенту у кислому середовищі зростає. Найбільша інтенсивність спостерігається в кислому розчині. Градувальний графік лінійний до 2,0 мкмоль/л Zr(IV), межа виявлення становить 0,2 мкмоль/л. Оксалат-, фосфат- і фторид-іони лінійно гасять свічення, що може вказувати на перспективність використання обраної системи для флуоресцентного визначення цих аніонів.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЙ ОКИСНЕННЯ ДИФЕНІЛАМІНУ В АНАЛІЗІ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

О. С. Федішин, С. В. Тимошук, А. В. Сторощук, А. М. Тупис.

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; e-mail: forest_9504@ukr.net*

Важливим завданням сучасної аналітичної хімії є визначення мікрокількостей органічних та неорганічних речовин. Вирішення цього завдання можливе не тільки з використанням сучасних фізичних методів, а й уже давно відомих каталіметричних методів з спектрофотометричною детекцією аналітичного сигналу, простих у виконанні, доступних широкому колу аналітичних лабораторій. Застосування каталіметрії в багатьох випадках дозволяє визначати близькі за складом сполуки без їхнього попереднього розділення, за рахунок відмінності в швидкостях взаємодії з одним і тим ж індикаторними речовинами. Певний інтерес представляють індикаторні окисно-відновні реакції, які каталізуються іонами перехідних металів. Участь каталізатора в циклі попереминого окислення-відновлення призводить до багаторазового накопиченню аналітичного сигналу і створює можливість визначення слідових кількостей каталізатора. З літературних джерел відомо, про значні успіхи, яких досягнуто при використанні індикаторних реакцій окислення ароматичних амінів [1].

Спектрофотометричним методом вивчено процес окислення дифеніламіну пероксимоносульфатною кислотою. Оскільки розчинність дифеніламіну у водному середовищі обмежена, то вихідний розчин можна готували розчиненням в концентрованій сульфатній або льодяній ацетатній кислоті. Подальші дослідження показали, що окислення дифеніламіну пероксимоносульфатною кислотою в льодяної ацетатній кислоті проходить дуже швидко, тому вихідний розчин реагента готували розчиненням в концентрованій сульфатній кислоті. Дослідження проводили в слабкокислому середовищі при рН 4,0 з використанням фталатного буферного розчину. Було встановлено утворення різних продуктів окислення дифеніламіну. За співвідношення дифеніламін:пероксид-моносульфатна кислота 1:15 на фоні фталатного буферного розчину реагент окислюється лише до тетрафенілгідрозину жовтуватого-оранжевого кольору з максимумом поглинання при 486 нм. Натомість у відсутності буферного розчину і за співвідношення дифеніламін:пероксид-моносульфатна кислота 10:1 утворюється дифенілбензидин синьо-зеленого кольору з максимумом поглинання при 560 нм. Відомо, що іони платинових металів каналізують процес окислення похідних ряду дифеніламіну.

Досліджено вплив іонів Pd(II) на окислення дифеніламіну пероксимоносульфатною кислотою. Встановлено, що присутність іонів Pd(II) дозволяє збільшити швидкість окислення дифеніламіну. Одержані результати дають можливість передбачити можливість розробки кінетичного методу визначення паладію.

1. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Биленко О.А., Панкратов А.Н., Кожина Л.Ф., Хмелев С.С. Журн. аналит. химии, 1995, Т. 50, № 7, С. 732–739.

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ФТОРИДА СВИНЦА

О.В.Гайдук

*НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
61001, г. Харьков, просп. Ленина, 60; e-mail: gayduk@isc.kharkov.com*

Селективное растворение окислов свинца наиболее часто применяют при фазовом анализе руд цветных металлов и продуктов цветной и черной металлургии. Используют водные растворы ацетата аммония, гликокола или глюкозы. Для извлечения оксида свинца(II) из фторида свинца(II) водные растворы не подходят, так как растворимость в воде при 20°C фторида свинца (0,66 г/л) значительно превышает растворимость оксида (0,017 г/л для α -PbO и 0,023 г/л для β -PbO).

Изучена возможность использования ацетилацетона (2,4-пентандиона) для селективного извлечения оксида свинца(II) из фторида свинца(II). Ацетилацетон образует со многими ионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения, в которых оба атома кислорода координационно связаны с металлом. Ацетилацетонаты большинства металлов нерастворимы в воде, но растворимы в избытке ацетилацетона и в полярных органических растворителях.

Оксид свинца(II) очень медленно растворяется в чистом ацетилацетоне. Добавление ацетона улучшает растворимость ацетилацетоната свинца и ускоряет фильтрование смеси. Кроме того, как показали экспериментальные данные, в присутствии ацетона заметно снижается растворимость PbF_2 .

Известно, что в присутствии ПАВ уменьшается поверхностное натяжение в растворе, улучшается смачиваемость твердых поверхностей. Для ускорения растворения оксида свинца(II) использовали раствор неионогенного ПАВ тритон X -100.

Выбраны оптимальные концентрации реагентов и условия избирательного растворения, позволяющие в течение нескольких минут количественно извлечь до 3 мг оксида свинца(II) при минимальной растворимости фторида свинца(II). После отделения осадка PbF_2 в фильтрате определяли свинец комплексометрическим методом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. Смесь ацетона, ацетилацетона и тритона X -100 в выбранных концентрациях представляет собой однородный прозрачный раствор, смесь быстро фильтруется. Компоненты смеси не мешают дальнейшему комплексометрическому титрованию, растворенный свинец взаимодействует с ЭДТА быстро и количественно.

На основании проведенных исследований разработана комплексометрическая методика определения 0,3–3 % PbO в PbF_2 . Результаты проверки методики по способу добавок показали ее правильность и отсутствие значимой систематической погрешности.

Предложенная методика достаточно селективна. Экспериментально определено, что Ag, Al, Bi и Fe при содержании по меньшей мере до 300 мкг не мешают определению свинца(II) по этой методике. Ацетилацетон частично маскирует также Cr(III) и Cu(II).

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЙ ОКИСНЕННЯ ДИФЕНІЛАМІНУ В АНАЛІЗІ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

А. В. Сторощук, О. С. Федішин, С. В. Тимошук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; e-mail: forest_9504@ukr.net*

Важливим завданням сучасної аналітичної хімії є визначення мікрокількостей органічних та неорганічних речовин. Вирішення цього завдання можливе не тільки з використанням сучасних фізичних методів, а й уже давно відомих каталіметричних методів з спектрофотометричною детекцією аналітичного сигналу, простих у виконанні, доступних широкому колу аналітичних лабораторій. Застосування каталіметрії в багатьох випадках дозволяє визначати близькі за складом сполуки без їхнього попереднього розділення, за рахунок відмінності в швидкостях взаємодії з одним і тим ж індикаторними речовинами. Певний інтерес представляють індикаторні окисно-відновні реакції, які каталізуються іонами перехідних металів. Участь каталізатора в циклі попереминого окислення-відновлення призводить до багаторазового накопиченню аналітичного сигналу і створює можливість визначення слідових кількостей каталізатора. З літературних джерел відомо, про значні успіхи, яких досягнуто при використанні індикаторних реакцій окислення ароматичних амінів [1].

Спектрофотометричним методом вивчено процес окислення дифеніламіну пероксимоносульфатною кислотою. Оскільки розчинність дифеніламіну у водному середовищі обмежена, то вихідний розчин можна готували розчиненням в концентрованій сульфатній або льодяній ацетатній кислоті. Подальші дослідження показали, що окислення дифеніламіну пероксимоносульфатною кислотою в льодяній ацетатній кислоті проходить дуже швидко, тому вихідний розчин реагента готували розчиненням в концентрованій сульфатній кислоті. Дослідження проводили в слабоекислому середовищі при рН 4,0 з використанням фталатного буферного розчину. Було встановлено утворення різних продуктів окислення дифеніламіну. За співвідношення дифеніламін:пероксид-моносульфатна кислота 1:15 на фоні фталатного буферного розчину реагент окислюється лише до тетрафенілгідрозину жовтувато-оранжевого кольору з максимумом поглинання при 486 нм. Натомість у відсутності буферного розчину і за співвідношення дифеніламін:пероксид-моносульфатна кислота 10:1 утворюється дифенілбензидин синьо-зеленого кольору з максимумом поглинання при 560 нм. Відомо, що іони платинових металів каналізують процес окислення похідних ряду дифеніламіну.

Досліджено вплив іонів Pd(II) на окислення дифеніламіну пероксимоносульфатною кислотою. Встановлено, що присутність іонів Pd(II) дозволяє збільшити швидкість окислення дифеніламіну. Одержані результати дають можливість передбачити можливість розробки кінетичного методу визначення паладію.

1. *Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Биленко О.А., Панкратов А.Н., Кожина Л.Ф., Хмелев С.С. Журн. аналит. химии, 1995, Т. 50, № 7, С. 732–739.*

ЗАСТОСУВАННЯ 1-(5-БЕНЗИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)АЗО-НАФТАЛЕН-2-ОЛУ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Co(II)

А.М. Тупис, О.С. Тимошук

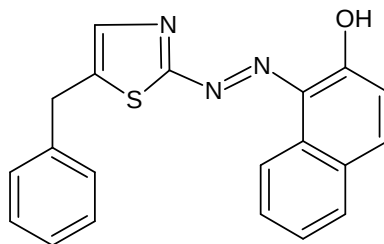
*Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Курило і Мефодія, 6; e-mail: andriytupys@ukr.net*

Сучасний інтерес до аналітичної хімії кобальту досить великий. Це обумовлено різноманітним застосуванням кобальту та його сполук. Його використовують в якості легуючого компонента спеціальних сплавів з високою твердістю і термостійкістю. Велика кількість сполук кобальту володіє високою каталітичною активністю і служить каталізаторами синтезу різних хімічних сполук. Радіоактивні ізотопи кобальту широко використовують в медицині.

Ряд складних органічних сполук кобальту впливає на обмін речовин у рослинах і тваринах. Морські водорості здатні концентрувати кобальт з води. Вміст кобальту в рослинах і тваринах коливається від 10^{-5} до 10^{-3} %. Кобальт впливає на активність ферментів. Вітамін B₁₂ є кобальтоорганічною сполукою. Також цей метал широко використовується в металургії для виробництва спеціальних сталей і сплавів. Він надає сталям високу твердість, термостійкість, кислотостійкість. Окрім того, кобальт є складовою частиною напівпровідникових та наноматеріалів, а зміна його вмісту призводить до суттєвих змін експлуатаційних характеристик відповідних виробів.

Це все призвело до необхідності розробки нових методів якісного виявлення та кількісного визначення кобальту, як основного компоненту, так і домішок, в технічних і біологічних матеріалах різноманітного складу. Особливу увагу дослідники приділяють розробці методів визначення слідових кількостей кобальту. Для цього використовують спектрофотометричні, кінетичні та електрохімічні методи аналізу.

Багато досліджень присвячено також синтезу нових органічних реагентів для розробки нових методів визначення кобальту, які б характеризувались високою вибірковістю та чутливістю. Серед таких органічних реагентів добре зарекомендували себе тіазолілазонафтолові барвники.



Структурна формула 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу.

Екстракційно-фотометричним методом досліджено комплексоутворення кобальту з азобарвником 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олом. Досліджено спектрофотометричні властивості 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу у середовищі етанолу, толуену, хлороформу та чотирихлористого вуглецю. Вивчено взаємодію 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з іонами Co(II), у різних середовищах. Встановлено, що сполука з іонів металу та органічного реагенту найстійкіша у часі в середовищі толуену.

Фотометричними методами встановлено стехіометричне співвідношення компонентів при екстракційно-фотометричному визначенні з лужного розчину і воно складає $C(Me(II)):C(Reag)) = 1:2$. Запропоновано гіпотетичний механізм комплексоутворення.

Розроблено екстракційно-фотометричний метод визначення кобальту з використанням 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу екстракцією у толуол ($m_n(Co) = 2,0$ мкг) .

Встановлено, що визначенню не заважають іони Mn(II), Ti(III) та Fe(III). Заважаючий вплив проявляють іони Zn(II), Cd(II), Fe(II) та Ni(II). Заважаючий вплив Fe(II) усувається окисненням його до Fe(III), а вплив іонів Ni(II) можна усунути попередньою екстракцією у хлороформ у вигляді диметилгліоксимату при pH 5,5.

Розроблену методику апробовано на реальному об'єкті – шихті, із якої виготовляють скло.

Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта, М.: Наука, 1965. – 261 с.

Hovind H. R. Thiazolylazo Dyes and Their Applications in Analytical Chemistry. – Analyst, 1975, vol. 100(1196). – P. 769-796.

ІНДИКАТОРИ ХЕМОСОРБЦІЇ ДІОКСИДУ СІРКИ N,O-ВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ ОСНОВАМИ

Р.Є Хома^{1,2}, А.А. Еннан², О.О. Чеботарьов¹,
Р.М. Длубовський², Д.В. Снігур¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2; e-mail: rek@onu.edu.ua, alexch@ukr.net

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН та НАН України, 65082, Одеса, вул. Преображенська, 3;
e-mail: eskvar@ukr.net

Проведено дослідження поведінки індикаторів різної природи (кисотно-основних, редокс, металокомплексних сполук, та органічних реагентів) в кисотно-основних системах " $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$ " (Am: гексаметилен-тетрамін (ГМТА), моноетаноламін (МЕА), поліетиленполіамін (ПЕПА)) та " $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O} - \text{BM}$ " (BM – волокнистий матеріал).

Виявлено особливості поведінки природних барвників (алізарин, меланін, куркумін, а також капустианий, буряковий, виноградний соки, чай) в системах " $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$ ". Розраховані кольорометричні характеристики та побудовані тест-шкали.

Встановлено особливості поведінки кисотно-основних індикаторів під час поглинання оксиду сірки (IV) хемосорбентами, отриманих шляхом просочування водними розчинами Am (ГМТА, МЕА та ПЕПА) BM. Із широкого спектру кисотно-основних індикаторів для визначення моменту "спрацювання" хемосорбентів під час уловлювання SO_2 придатними є лише похідні бензосульфонової кислоти (тропеолін 000, крезоловий пурпуровий, крезоловий червоний, феноловий червоний, нітразин, бромтимоловий синій, бромфеноловий синій, бромфеноловий червоний, конго червоний, бромкрезоловий зелений, бромкрезоловий пурпуровий) з інтервалом переходу забарвлення у межах pH 3,0 – 10,2.

розроблено специфічні методи визначення моменту "спрацювання" хемосорбентів під час уловлювання SO_2 . Додаванням до водного розчину МЕА кротонового альдегіду під час просочування BM отримано хемосорбент SO_2 із селективною функцією візуального визначення моменту "спрацювання".

Просочування водними розчинами Am (МЕА та ПЕПА) поліакрілонітрильних волокон з активними карбоксилатними групами (ВІОН КН1) та аміногрупами (ВІОН АН3) дозволило отримати хемосорбенти SO_2 з підвищеною поглинальною ємністю, порівняно з вихідними іонобмінними BM, та функцією візуального визначення моменту "спрацювання".

Вирішенні проблеми визначення часу захисної дії хемосорбентів для спорядження протигазових елементів з BM для легких респіраторів здійснено вперше не тільки в Україні, але і в світі.



**"АЛСИ-ХРОМ" - Ваш надійний професійний партнер
у вирішенні аналітичних завдань лабораторії**

Сервіс світового рівня



"АЛСИ-ХРОМ" - провідна українська компанія, Ваш надійний професійний партнер, здійснює постачання і сервісне обслуговування обладнання Agilent Technologies - світового виробника високоточних аналітичних приладів для хімічного аналізу.

- **Хроматографія:** газові хроматографи, рідинні хроматографи - HPLC і UHPLC, газові і рідинні хромато-мас-спектрометри; системи для капілярного електрофорезу, препаративні хроматографи, системи для гель-проникаючої хроматографії.
- **Атомна спектроскопія:** атомно-абсорбційні спектрофотометри, оптико-емісійні спектрометри з індуктивно-зв'язаною плазмою, атомно-емісійний спектрометр з мікрохвильовою плазмою Agilent 4200, мас-спектрометри з індуктивно-зв'язаною плазмою.
- **Молекулярна спектроскопія:** УФ-Вид спектрофотометри, ІЧ-Фур'є-спектрометри та мікроскопи, спектрофлуориметри.
- **Прилади для фармако-технологічних випробувань таблеток і капсул.**
- **Прилади для електрохімічних вимірів:** рН-метри, кондуктометри, прилади для визначення розчиненого кисню.
- Постачання і сервісне обслуговування високотехнологічних приладів виробництва Analytik Jena: **елементні аналізатори вуглецю, азоту, сірки, хлору; прилади для одночасного визначення загального органічного вуглецю та загального азоту.**
- **Поставка запасних частин і витратних матеріалів** (у тому числі зі складу в м. Києві): запасні частини, витратні матеріали до приладів виробництва Agilent Technologies і інших виробників.
- **Сервіс світового рівня.** 20-річний досвід бездоганної роботи, високий професійний рівень фахівців сервісної служби "АЛСИ-ХРОМ", широкий спектр послуг забезпечують замовникам гарантію ефективної роботи аналітичного обладнання. Доставка та встановлення приладів, навчання персоналу, консультації, інформаційна та методична підтримка, оперативне, якісне рішення потреб користувачів обладнання в будь-якій точці України.

ТОВ "АЛСИ-ХРОМ"
вул. Івана Кудрі, 22/1, офіс 70 м. Київ, 01042
Тел.: +380 (44) 521 95 40
Факс: +380 (44) 521 95 35
lab@alsichrom.com
www.alsichrom.com

Гібридні, комбіновані та
хроматографічні методи аналізу

Hybrid, combined and
chromatographic methods of analysis

Усні доповіді

Oral Lectures

ХИМИЧЕСКОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ В ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ, ФИКСИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

А.К. Трофимчук¹, В.Н. Лосев², О.В. Буйко²

¹*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: aktrof@ernv.biz*

²*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского
федерального университета, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79,*

При спектрофотометрическом определении нескольких элементов применяется «физическое дифференцирование» в вариантах многоволновой или производной спектрофотометрии. Использование данных методов не возможно в случае совпадения или близости максимумов спектров поглощения определяемых элементов. Для определения меди, серебра, золота и палладия, образующих в растворах интенсивно окрашенные комплексы с тиокетоном Михлера (ТКМ), А.Т.Пилипенко с сотрудниками предложен способ последовательного разрушения комплексов изменением химических условий. Для такого подхода предложен термин «химическое дифференцирование». Однако использование «химического дифференцирования» для определения элементов в растворах осложняется присутствием других ионов металлов и реагентов, имеющих собственную окраску.

Использование комплексообразующих сорбентов позволяет, в ряде случаев, проводить селективное и количественное концентрирование определяемых элементов. Применимость идеологии химического дифференцирования, с использованием спектроскопии диффузного отражения окрашенных поверхностных комплексов металлов в фазе сорбента, позволяет повысить чувствительность определения определяемых элементов и возможность снижения погрешности за счет отсутствия необходимости элюирования компонентов с сорбента.

На основании обширных исследований известных в литературе и созданных нами кремнезёмов с ковалентно связанными с поверхностью серо-содержащими функциональными группами, мы пришли к выводу, что наиболее целесообразно использовать для рассматриваемых целей силикагели у которых процессы сорбции не сопровождаются Red-Ox процессами. Одним из таких сорбентов является кремнезем, химически модифицированный дипропилдисульфидными группами (ДПДСС), который количественно (98–99%) извлекает серебро(I), золото(III) и палладий(II) из растворов в широком диапазоне кислотности без изменения их степени окисления. Платина(II,IV), родий(III), иридий(III,IV), рутений(III,IV) и осмий(IV) из 0,1–4 М HCl при комнатной температуре ДПДСС не извлекаются. Заметное извлечение (40–60%) меди(II) и других цветных металлов ДПДСС наблюдается лишь при pH > 6.

При обработке ДПДСС с сорбированными серебром(I), золотом(III), палладием(II) водно-этанольными растворами ТКМ на поверхности сорбента образуются интенсивно окрашенные в красный цвет комплексы Ag(I), Au(I) и Pd(II) с поверхностными дипропилдисульфидными группами, и тиокетоном Михлера. Форма спектров диффузного отражения поверхностных разнолигандных комплексов, положение их максимумов и интенсивность окраски остаются неизменными при использовании $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов ТКМ в 30–70%-ных растворах этилового спирта в воде. Для селективного разрушения поверхностных разнолигандных комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pd(II) на поверхности ДПДСС выбраны те же реагенты которые использованные в работе [1] для разрушения комплексов в растворе. О степени разрушения комплексов судили по уменьшению интенсивности полосы поглощения в спектре диффузного отражения. В табл. 1 приведены концентрации реагентов, при которых окрашенный разнолигандный комплекс металла, определяемого на данной стадии, разрушается количественно, а поверхностные комплексы металлов, определяемые на последующих стадиях, не претерпевают изменений.

Таблица 1

Элемент	Концентрация разрушающего агента, М						
	ЭДТА		NaBr		Na ₂ S ₂ O ₃		Thio
	0,01	0,1	0,1	1	0,001	0,01	0,1
Pd	0	0	0	0	0	0	100
Au	0	0	0	0	100	100	100
Ag	0	0	0	100	100	100	100
Cu	0	100	100	100	100	100	100

В табл. 2 приведены метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения серебра, золота, палладия с использованием ДПДСС и тиокетона Михлера ($n = 5$, $P = 0,95$)

Таблица 2

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1 г сорбента	Предел обнаружения		S _r
		мкг/0,1 г сорбента	мкг/мл *	
Pd	0,2–10	0,05	0,005	0,06
Au	0,2–10	0,05	0,005	0,06
Ag	0,5–10	0,1	0,01	0,07

* при использовании 10 мл раствора

Приведены результаты определений благородных металлов в промышленных объектах по разработанному способу химического дифференцирования с использованием ДПДСС и других ХМС с привитыми соединениями различной химической природы.

1. Калиниченко И.Е., Рябушко О.П., Фалендыш Н.Ф., Мацibuра Г.С. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 1. С. 37.

ДИСПЕРСІЙНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ФТАЛАТІВ

І.Б. Захарків, М.Ф. Зуй, В.М. Зайцев

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: igorokos@ukr.net*

Фталати широко використовуються у хімічній промисловості в якості пластифікаторів при виробництві різних полімерних матеріалів, переважно на основі полівінілхлориду та полістиролу, а також синтетичних і натуральних каучуків. Вони не утворюють хімічних зв'язків з полімером, тому здатні поступово мігрувати з пластичних матеріалів у довкілля. Фталати є токсичними речовинами, які здатні акумулюватися в живих організмах і при дії протягом тривалого часу проявляють мутагенну, канцерогенну та тератогенну дію. Для найбільш токсичних фталатів рівень ГДК для питної води становить декілька мкг/дм³. Для визначення таких кількостей аналіту необхідно застосовувати сучасні високоефективні методи концентрування. На даний час відомі нормативно затверджені методики вилучення фталатів з води рідинною [1] і твердофазною екстракцією [2] з подальшим їх газохроматографічним (ГХ) визначенням.

В останні роки спостерігається тенденція до мінітюаризації та спрощення традиційних методів пробопідготовки, значного розвитку набувають нові методи виділення і концентрування, такі як мікроекстракція (МЕ). Рідинна МЕ має ряд переваг в порівнянні з традиційною рідинної екстракцією, основними з яких є зменшення витрати органічних розчинників і збільшення ефективності концентрування аналітів. Одним з типів рідинної МЕ є дисперсійна МЕ. Особливістю дисперсійної МЕ є різке збільшення поверхні масообміну при диспергуванні екстракційного розчинника на мікрокраплинки за рахунок диспергатора, в результаті чого достатньо декількох хвилин для досягнення міжфазної рівноваги.

Метою даної роботи є дослідження умов виділення й концентрування фталатів з води в акцепторну фазу методом дисперсійної рідинної МЕ з подальшим їх визначенням в концентраті методом ГХ з полуменево-іонізаційним детектором. Були оптимізовані наступні параметри дисперсійної МЕ: природа екстракційного та диспергуючого розчинників, їх об'єм, іонна сила і рН водного розчину, час проведення МЕ. В якості екстракційних розчинників були вивчені тетрахлорметан, хлороформ, дихлорметан і дихлоретан, в якості диспергуючих – ацетонітрил, ацетон, метанол, етанол та ізопропанол. В оптимальних умовах проведення дисперсійної МЕ коефіцієнти концентрування фталатів варіюються в діапазоні 360-393 при ступенях їх вилучення 91–98 %. Це дозволяє при обраному методі детектування досягати межі виявлення окремих фталатів 2-8 мкг/дм³. Розроблена методика МЕ вилучення і ГХ визначення фталатів характеризується хорошою точністю, чутливістю та відтворюваністю, що дозволяє застосовувати її в аналізі природних і бутильованих вод.

1. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. Методические указания. МУК 4.1.738-99
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009, 855 с.

ПРЕИМУЩЕСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛА И ПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ-АНАЛОГОВ

А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая, Е.А. Лаврека

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: alexch@ukr.net*

В настоящее время с целью разделения и концентрирования элементов с близкими свойствами в большинстве рутинных методик используют экстракционные и сорбционные методы, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Успехи в области сорбционного концентрирования и разделения свидетельствуют о возможности замены экстракционных методов на сорбционные, которые не уступают им по эффективности и характеризуются экологической безопасностью, простотой выполнения и возможностью сочетания их с различными прямыми методами детектирования элементов в фазе сорбента, что исключает стадию элюирования и снижает предел определения. Однако, для тонкого разделения микроколичеств элементов-аналогов перспективной является идея сочетания преимуществ экстракционного и сорбционного процессов, воплощенная в последнее время в методах твердофазной и мембранной экстракции, обращено-фазовой и экстракционной хроматографии, которые представляют собой частные случаи распределения вещества между гидрофильной и гидрофобной фазами. В перечисленных методах в качестве гидрофобной фазы используют органокремнеземы, импрегнированные органическими веществами. Нами для разделения и концентрирования элементов-аналогов Al(III), Ga(III), In(III) при их совместном присутствии предложена полифункциональная организованная система **(ОС)** (диметилхлорсиланаэросил **(ДМХСА)** – полярный растворитель **(ПР)** – {ОС **(ДМХСА – ПР)**} [1].

Цель работы – показать преимущества {ОС **(ДМХСА – ПР)**} при разделении, концентрировании и твердофазно-спектрофотометрическом определении микроколичеств элементов-аналогов Al (III), Ga (III), In (III).

Ранее показано [2], что сорбционное разделение обусловлено кинетическими и термодинамическими различиями в способности исследуемых элементов к гидролизу, а также участием в сорбционно-экстракционных процессах гидрофобно закрепленного по метильным группам ДМХСА слоя ПР, который селективно экстрагирует из водного раствора при оптимальных pH только нейтральные гидроксоформы легкогидролизуемых катионов **(ЛГК)** с последующим их массопереносом к силанольным группам кремнеземной матрицы ДМХСА, где они сорбционно закрепляются за счет образования мостиковых химических связей. В общем, механизм массопереноса в исследуемой гетерогенной системе можно представить как непрерывный экстракционно-сорбционный процесс, где на «принимающей» и «отдающей» границах раздела фаз тонкого слоя ПР одновременно осуществляется акт экстракции и сорбции.

При этом, значения $pH_{\text{опт}}$ извлечения ЛГК при использовании {ОС

(ДМХСА – ПР)} практически совпадают с рН образования нейтральных гидроксоформ исследуемых катионов в водном растворе, что позволяет прогнозировать и направлено извлекать и разделять элементы, основываясь на данных распределения их ионно-молекулярных форм в зависимости от рН среды. При изменении природы растворителя меняются и значения $pH_{\text{опт}}$ сорбции (в случае этанола - $pH_{\text{опт}}(\text{Al}) = 7,00$, $pH_{\text{опт}}(\text{In}) = 5,00$, $pH_{\text{опт}}(\text{Ga}) = 4,00$; для ацетона - $pH_{\text{опт}}(\text{Al}) = 6,00$, $pH_{\text{опт}}(\text{In}) = 4,00$, $pH_{\text{опт}}(\text{Ga}) = 3,00$), что несомненно связано с различиями донорно-акцепторных способностей ПР по отношению к сорбционно-активной форме извлекаемых элементов в сравнении с водой. Это дает право говорить не о селективности исходного ДМХСА, а селективности в целом {ОС (ДМХСА – ПР)}, что открывает возможности управления избирательностью разделения элементов-аналогов при варьировании природы компонентов гетерогенной системы и условий массопереноса.

Учитывая дифференцирующие свойства {ОС (ДМХСА – ПР)} по отношению к рассматриваемым элементам-аналогам показано, что при их совместном присутствии вначале необходимо отделить Ga от Al и In ($pH\ 2,7$) в присутствии ацетона, а затем для разделения Al и In ($pH\ 5,0$) использовать этанол. При одинаковых начальных концентрациях элементов величины коэффициентов разделения $Ga/In \approx 1450$ и $In/Al \approx 450$.

После разделения, Al остается в растворе, а Ga и In оказываются сконцентрированными в отдельных порциях {ОС (ДМХСА – ПР)}, что позволило разработать простые и доступные методики раздельного прямого твердофазно-спектрофотометрического определения микроколичеств элементов подгруппы алюминия при их совместном присутствии с использованием единого фотометрического реагента – ксиленолового оранжевого (КО). Показано, что проведение гетерофазной аналитической реакции КО с предварительно сорбированными Ga^{3+} и In^{3+} на поверхности {ОС (ДМХСА – ПР)} позволяет повысить ее чувствительность за счет сведения к минимуму участия воды в процессах комплексообразования, повысить устойчивость комплексов Ga и In с КО на поверхности ОС и расширить границы определяемых концентраций по сравнению с водными растворами (таблица).

Химико-аналитические характеристики определения Ga и In методом спектроскопии диффузного отражения на поверхности {ОС (ДМХСА – ПР)} и спектрофотометрически в водном растворе

	Методика	pH	λ_{max} , нм	$C_{\text{min}} \div C_{\text{max}}$, мкг/мл	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/моль·см	β	Мешающие элементы
Ga	СФМ	1,8	550	0,20 ÷ 6,0	3,29	$2,00 \cdot 10^8$	Pb, Zn, Cd, Sn, Fe, Zr, Bi, Al, In
	СДО	2,7	550	0,02 ÷ 5,0	3,49	$6,00 \cdot 10^8$	Ti, Bi
In	СФМ	3,5	560	0,20 ÷ 2,8	2,59	$1,70 \cdot 10^8$	Al, Ga, Cu, Fe, Zn, Zr, Bi, Sn, Pb, Sb
	СДО	4,0	560	0,02 ÷ 5,0	3,24	$1,01 \cdot 10^9$	Ti, Bi, Fe

1. Патент України на корисну модель №70433. Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М.; заяв. 29.11.2011; надр.11.06.2012, Бюл. № 11.
2. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Укр. хим. журнал, 2010, Т. 76, № 9, С. 36-42.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО «НАСЫЩЕНИЯ» НА ПОСТОЯННУЮ ПОТОКА В МИЦЕЛЛЯРНОЙ И СУБМИЦЕЛЛЯРНОЙ ТСХ

А.Ю. Ренкевич¹, А.Ю. Куликов²

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, кафедра химической метрологии, пл. Свободы 4, 61077 Харьков, Украина;

²ГП «Научно-экспертный фармакопейный центр качества лекарственных средств», Астрономическая 33, 61085 г. Харьков, Украина, ahtox@list.ru; antonchem88@rambler.ru

Элюирование в тонком слое обычно рассматривают как двухмерный процесс. Однако в отличие от условий, характерных для колоночной жидкостной хроматографии, в хроматографическом процессе, реализуемом в камере для ТСХ, очень важную роль играет газовая фаза. Сухой слой сорбента обладает способностью насыщаться (перед началом или в процессе элюирования) находящимися в газовой фазе молекулами растворителя, неизбежно присутствующими в окружающей пластинку атмосфере, более или менее насыщенной парами растворителя. И, наконец, жидкость, поднимающаяся по слою за счет действия капиллярных сил, тоже может взаимодействовать с газовой фазой. Находясь в газовой атмосфере молекулы растворителя оказывают влияние на взаимодействие сорбента с растворителем, сорбента с водой, сорбента с водой и растворителем, воды с растворителем, растворителя с растворителем, не говоря уже о взаимодействиях, в которые вовлечено растворенное вещество.

В случае мицеллярной и субмицеллярной ТСХ, согласно литературным данным [1], было сделано предположение, что «насыщением» камеры в данных вариантах ТСХ можно пренебречь, так как молекулы ПАВ имеют большую молекулярную массу и не летучи, а содержание органического модификатора незначительно и он солюбилизирован и удерживается в мицеллах. Приведенные аргументы являются мало весомыми для отказа от столь важной процедуры, как предварительное «насыщение» камеры.

Согласно модели Гиддингса [2] основной характеристикой, которая описывает процесс движения подвижной фазы в тонком слое сорбента, является постоянная потока χ , которая характеризует скоростные свойства подвижной фазы.

$$z_f = \sqrt{\chi t} \quad (1)$$

где χ – постоянная потока или «коэффициент скорости», t – время хроматографирования.

Постоянная потока является характеристикой для конкретного сочетания подвижной фазы и сорбента, и остается неизменной. Однако в нормально-фазовой ТСХ при использовании для хроматографирования обычных камер (N-камер), постоянная потока χ может изменяться. Такие изменения связаны с воздействием паров элюента на сорбент перед и во время элюирования [3]. Постоянство значения χ достигается при использова-

нии специальных S-камер или путем предварительного «насыщения» N-камеры и сорбента парами растворителя.

На рисунке 1 показана зависимость постоянной потока от пройденного расстояния при использовании обычной камеры, специальной S-камеры, и при предварительном насыщении парами растворителя N-камеры [3]. Из приведенной зависимости видно, что при предварительном «насыщении» характеристика χ принимает постоянное значение.

Целью работы было исследовать влияние предварительного «насыщения» камеры и сорбента, на характеристики процесса элюирования в мицеллярной и субмицеллярной ТСХ.

В ходе работы были исследованы подвижные фазы на основе катионного ПАВ цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), и неионогенного ПАВ Tween 80, моди-

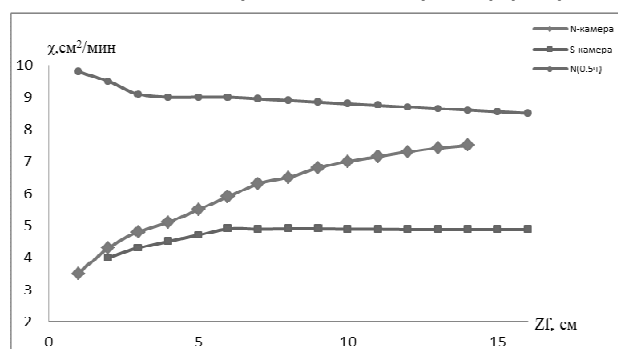


Рис.1. Зависимость постоянной потока от расстояния пройденного фронтом подвижной фазы. Подвижная фаза: дихлорметан
 ◆ - N-камера; ■ - S-камера;
 ● - N-камера насыщение 30мин

фицированные изопропиловым спиртом в диапазоне: мицеллярная область 0–20 %(об); субмицеллярная область 20–40 %(об).

На рисунке 2 показаны зависимости характеристик χ от пройденного расстояния для ЦПХ(а) и Tween 80(б), с различными добавками изопропилового спирта. Из приведенных зависимостей видно, что χ в мицеллярном и субмицеллярном варианте ТСХ практически не изменяется в процессе элюирования. Это означает,

что газовая фаза не оказывает значительного влияния на хроматографический процесс, и даже добавки большого количества органического модификатора не ведут к изменению χ . Следовательно, предположение [1] об отсутствии необходимости предварительно «насыщения» камеры и сорбента парами подвижной фазы в мицеллярной и субмицеллярной ТСХ корректно.

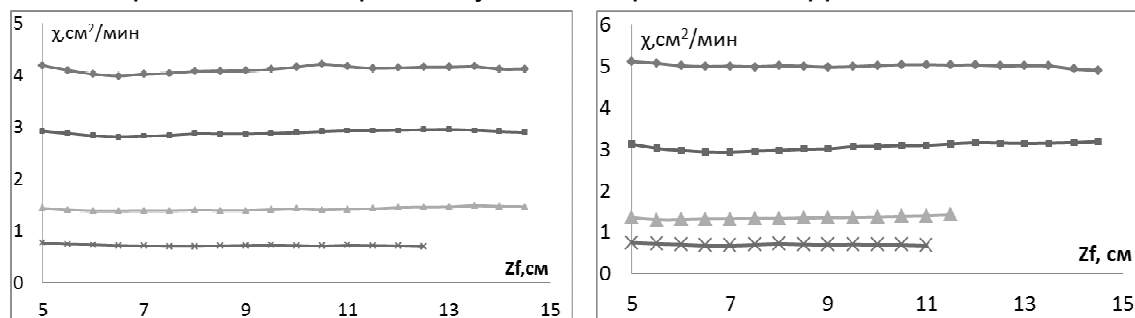


Рис. 2. Зависимость χ от пройденного расстояния для ЦПХ (а) и Tween 80 (б) с добавками изопропилового спирта: ◆ – 0%; ■ – 5%; ▲ – 20%; × – 40%.

1. Сумина Е.Г. Тонкослойная хроматография : теоретические основы и практическое применение / Е.Г. Сумина, С.Н. Штыков, Н.В. Тюрина – Саратов: изд-во Сар. ун-та 2006, 112 с.
2. Giddings J.C., Stewart G.H., Ruoff A.L. J. Chromatogr., 1960, 3, P. 239–251.
3. Geiss F. Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography). Chromatographic methods. 1987, Heidelberg: Huethig Verlag.

Стендові доповіді
та заочна участь

Poster Presentations

ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ ДЕКОМПОЗИЦИИ СПЕКТРОВ СМЕСЕЙ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

А.Н. Чеботарев, Е.В. Бевзюк

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: attiya93@mail.ru*

Хемометрические методы анализа являются одними из самых перспективных для решения ряда проблем спектрального анализа многокомпонентных смесей химических веществ различного природного происхождения. Разработка новых и внедрение существующих алгоритмов декомпозиции спектральных кривых являются на сегодняшний день актуальной задачей химического анализа таких смесей. Общеизвестным хемометрическим подходом в анализе сложных химических систем является метод независимых компонент (Independent component analysis, ICA). Одним из универсальных алгоритмов автомодельного разделения спектров светопоглощения является метод MILCA (Mutual Information Least Dependent Component Analysis), основанный на поиске наименее зависимых компонент смесей на основе минимизации численных значений взаимной информации как меры зависимости сигналов [1]. Ранее алгоритм MILCA был использован для разделения смесей неорганической природы, ароматических соединений (бензол-толуол-ксилол), полиароматических углеводов и др. [2].

В пищевой промышленности широко используются красители в качестве пищевых добавок, как правило, синтетического, а не природного происхождения, которые могут вызвать серьезные нарушения и заболевания. Исходя из выше изложенного, возникает необходимость контролировать содержание этих красителей в пищевых продуктах. Для этой цели используют различные физико-химические методы: спектрофотометрию, хроматографию, мицеллярную экстракцию и ряд других.

Цель данной работы заключается в оптимизации и отработке алгоритмов декомпозиции спектров светопоглощения бинарных модельных растворов, представителей класса пищевых азокрасителей тартразина и желтого «солнечный закат».

Полученный массив спектрофотометрических данных модельных растворов указанных красителей обрабатывали с использованием алгоритма MILCA. Полученные расчеты позволили оптимизировать параметры декомпозиции спектров светопоглощения и использовать их для комплексного определения тартразина и желтого «солнечный закат» в их бинарной системе. Правильность количественного определения красителей проверяли методом «введено-найдено», относительная ошибка определения не превышала 10%.

1. Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S.A., Grassberger P., Phys. Rev. E. 2004. 70, № 6. P. 066123.
2. Монахова Ю.Б. Методы декомпозиции спектральных кривых в анализе смесей сложного состава: Автореф. дисс. канд. хим. наук: 02.00.02, Саратов. гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского, Саратов: 2011, 23 с.

СОРБЦІЙНО-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Ru(IV) ТА Rh(III) НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЮ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО ТІОСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Р.В. Горда, О.В. Легенчук, А.Я. Грицьків

*Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
03142, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42;
e-mail: ruslana88@ukr.net*

На даний час методи визначення мікрокількостей Ru(IV) та Rh(III) потребують довготривалої підготовки або високовартісних приладів. Тому розробка експресної та доступної методики є актуальною. Для її вирішення нами запропоновано поєднання двох методів сорбційного концентрування та кольориметричного визначення. Відомо, що рутеній (IV) та родій (III), як і інші благородні метали мають велику спорідненість до сірки. Нами показано, що вони кількісно вилучаються сорбентом на основі силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами (ТСС). Силікагель, як матриця є зручним у використанні для кольориметричного визначення, оскільки він не має власного забарвлення та є однорідним за своєю структурою.

При взаємодії зазначених металів з тіосечовиною утворюються забарвлені комплекси: адсорбати рутенію (IV) – від світло до темно-сірого кольору, родію (III) – жовтого кольору різної інтенсивності в залежності від концентрації металу на поверхні. Це дозволило визначати їх безпосередньо у фазі сорбенту. Для кольориметричного визначення концентрації елемента на поверхні використовували офісний сканер та програму цифрової обробки зображень «Adobe Photoshop». Отримані за допомогою сканера файли зображень елементів шкали кольоровості було проаналізовано по яскравості координат R, G, B за допомогою «Adobe Photoshop CS3». Для кожної шкали кольоровості виділяли найбільш та найменш яскраві канали, які змінюються зі зміною забарвлення шкали. Для забарвлених у жовтий колір адсорбатів родію (III), які поглинають у синій області спектру, найменш інтенсивним каналом виявився синій (B), а найбільш інтенсивним – червоний (R). Тоді, як для рутенію (IV) адсорбати якого забарвлені у сірий колір спостерігали найменшу інтенсивність червоного каналу та найбільшу – синього. Вміст металу розраховували за даними експоненційного регресійного рівняння, яке отримували шляхом побудови калібрувального графіку у координатах «канал яскравості – концентрація визначуваного компонента». Діапазон визначуваних концентрацій для обох металів складає 1-15 мкг/см³. Нижня межа визначення для Ru(IV) складає 1,31 мкг/см³, для Rh(III) – 0,36 мкг/см³. Перевірку достовірності результатів здійснювали методом «введено-знайдено». Співставленні результати із даними спектроскопії дифузного відбиття підтвердили високу чутливість кольориметрії.

Отримані результати свідчать про перспективність використання сорбційно-кольориметричної методики для визначення Ru(IV) та Rh(III), як доступного, експресного та чутливого аналітичного методу.

ДИСПЕРСІЙНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ПАРАБЕНІВ

В.М. Левчик, М.Ф. Зуй, В.М. Зайцев

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: V_levchuk@univ.kiev.ua*

Парабени – естери пара-гідроксибензойної кислоти, що подібно до більшості консервантів, мають протигрибкові та антимікробні властивості. Такі властивості парабенів дозволяють продукції залишатись безпечною, зберігатись та використовуватись тривалий час. Парабени використовуються в фармацевтичних препаратах, косметичних виробках, гігієнічних засобах щоденного догляду, деяких харчових продуктах, а також в промислових оліях, жирах, синтетичних тканинах, клеях, кремах для взуття.

Довгий час парабени вважались консервантами з низькою токсичністю, що могли викликати лише алергічні реакції. Пізніше було встановлено, що вони негативно впливають на ендокринну систему і можуть викликати рак молочної залози. Як правило використовують суміш двох або більше парабенів, що призводить до синергетичного ефекту їх дії. Найбільш поширеними є метилпарабен (МП), етилпарабен (ЕП), пропілпарабен (ПП) і бутилпарабен.

Згідно з нормами Європейського союзу максимальний вміст парабенів може становити 0,4 – 0,8 % в косметичних засобах та 0,1– 0,2 % в продуктах харчування.

Останні дослідження негативного впливу парабенів викликають необхідність їх систематичного контролю в різних продуктах та розробки нових комбінованих методів визначення, що включають їх вилучення та концентрування.

В нашій роботі було досліджено можливість застосування сучасного методу пробо підготовки – дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДРМЕ) для подальшого газохроматографічного (ГХ) визначення парабенів.

Оптимізовані умови хроматографічного визначення та проведення дисперсійної мікроекстракції МП, ЕП та ПП. Досліджений вплив природи екстракційних (хлороформу, метиленхлориду, тетрахлорметану) та дисперсійних розчинників (метанолу, ацетону, ацетонітрилу). Показано, що найбільш повно парабени екстрагуються сумішшю ацетон – хлороформ. Також був визначений оптимальний об'єм дисперсійного та екстракційного розчинників, що становив 500 мкл та 50 мкл для $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ та CHCl_3 відповідно.

З літератури відомо, що додавання сильних електролітів та кислотність середовища впливає на ступінь вилучення органічних сполук. Нами був досліджений вплив NaCl та pH розчину на ефективність вилучення парабенів. Встановлено, що парабени найкраще екстрагуються з 10%-го водного розчину NaCl в діапазоні pH 4–6. В оптимальних умовах був визначений лінійний діапазон концентрацій парабенів, що становить 0,2 -10,0 мг/л. Коефіцієнти концентрування досягають величин 27-35, ступінь вилучення парабенів дорівнює 42–75%.

Були проаналізовані зразки фармацевтичних препаратів, косметичних засобів та стічної води на вміст парабенів запропонованим методом. Розроблена методика характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1H-ТРИАЗОЛА ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В.Ю. Мошковская, В.А. Дорощук

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01033, Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: Moshkovska_V@ukr.net*

Низкое содержание пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах обуславливает необходимость их концентрирования перед определением физико-химическими методами, в том числе и хроматографическими. В большинстве случаев для этого используют экстракцию органическими растворителями, которая не всегда обеспечивает достаточные коэффициенты концентрирования и приемлемые химико-аналитические характеристики гибридных методик. Альтернативой традиционной экстракции выступает современный метод мицеллярной экстракции, который базируется на извлечении веществ из водных растворов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения. Поэтому целью работы было исследование закономерностей мицеллярной экстракции ряда широко применяемых пестицидов, производных 1H-триазола и разработка условий их газохроматографического определения с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

Газожидкостная хроматография относится к основным методам определения микроколичеств пестицидов. Однако, прямая инъекция мицеллярной фазы в газовый хроматограф приводит к блокированию капилляра колонки продуктами термического разложения неионных ПАВ на основе оксида этилена. Для решения этой проблемы в работе использовали прием реэкстракции пестицидов из мицеллярного концентрата в удобный для инъекции органический растворитель под действием ультразвука (т.н. ultrasound assisted back extraction).

Установлено, что тебуконазол, триадименол, триадимефон, диниконазол и пропиконазол количественно ($R > 99\%$) извлекаются в мицеллярную фазу НПАВ в диапазоне pH 1,5-9,0. При снижении pH исходных растворов наблюдается уменьшение экстракции пестицидов в фазу НПАВ за счет образования гидрофильных протонированных форм препаратов. Также было исследовано влияние концентрации НПАВ, пестицидов, температуры, времени выдерживания, центрифугирования и ультразвуковой обработки на степень извлечения исследуемых пестицидов. Показана принципиальная возможность использования усиленной ультразвуком реэкстракции фунгицидов в дихлорметан для инъекции в ГХ-систему. Оптимизированы условия газохроматографического разделения 5-ти пестицидов для их группового определения после концентрирования. Предложены условия газохроматографического определения тебуконазола, триадименола, триадимефона, диниконазола и пропиконазола после их совместного мицеллярно-экстракционного концентрирования.

ВИЗНАЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТІВ В НАПОЯХ

В.І. Харченко, В.А. Ракс

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна,
01033 Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: victoria.kh7@gmail.com*

Природні антиоксиданти – чисельна група біологічно активних речовин, що присутні в рослинах. Їх нейтралізуюча дія на вільні радикали запобігає окисній деструкції клітин, біомакромолекул, і, як наслідок – деяким захворюванням людини. Тому визначення вмісту антиоксидантів у продуктах харчування, в тому числі напоях, є важливою аналітичною задачею. Овочі, фрукти, ягоди є основним джерелом природних антиоксидантів – поліфенольних сполук (ПС). У продуктах харчування та напоях ПС сприяють окисній стабільності та органолептичним характеристикам. Дія ПС в організмі людини зумовлена їх протимікробними, кардіозахисними, антиалергенними та протизапальними властивостями. Для визначення ПС використовують широкий спектр аналітичних методів: хроматографічних [1], спектроскопічних [2], електрофорезу [3] тощо. Однак складність матриць, до яких вони входять, вимагає обов'язкового використання методів концентрування і розділення з високим ступенем вилучення і роздільною здатністю відповідно. Твердофазна екстракція (ТФЕ) у аспекті пробопідготовки лишається лідером. Використання при ТФЕ органічних сорбентів не дозволяє досягнути високої селективності вилучення. Тому ми запропонували органо-мінеральні сорбенти на основі кремнезему: $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ та $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$. Мета роботи полягала у розробці аналітичної процедури вилучення і визначення ферульної кислоти, резвератрола, кофейної кислоти, мірицетину, з використанням ТФЕ. Встановлено, що максимальна ємність $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ по відношенню до ПС складає 5,76 мг/г, ступінь вилучення і коефіцієнти розподілу ПС в динамічному режимі сорбції ($2 < \text{pH} < 4$, $u = 0,5 - 1,6 \text{ см}^3/\text{хв}$, параметри колонки: $d = 10 \text{ мм}$, $h = 10 \text{ мм}$), досягають $> 96\text{-}99\%$ і $10^3\text{-}10^4 \text{ мл/г}$ відповідно; максимальна ємність $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ по відношенню до ПС складає 0,4 мг/г, ступінь вилучення і коефіцієнти розподілу ПС в динамічному режимі сорбції ($2 < \text{pH} < 3$, $u = 0,5 - 1,0 \text{ см}^3/\text{хв}$, параметри колонки: $d = 10 \text{ мм}$, $h = 10 \text{ мм}$), досягають $90\text{-}100\%$ і 10^3 мл/г відповідно. Вміст ПС в ацетонітрильних елюатах визначали методами спектрофотометрії та ОФ ВЕРХ. Розроблена методика визначення ПС апробована на винах Шабо (INKERMAN), соках RICH.

1. Ozan Gurbuz, Duygu Gocmen, Fatih Dagdelen, Murat Gursoy, Sami Aydin, Ismet Sahin, Levent Buyukuysal, Mehmet Usta. Food Chemistry 100 (2007) 518–525.
2. Hasim Kelebeka, Ahmet Canbasa, Michael Jourdesc, Pierre-Louis Teissedrec. Industrial Crops and Products 31 (2010) 499–508.
3. Stecher G., Huck C.W., Stöggli W.M., Bonn G.K. TrAC 22 (2003) 1–14.

УЛЬТРАТОНКОЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-АНАЛОГОВ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ Ti–Zr, Hf–Zr С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАН-АЭРОСИЛА, ИМПРЕГНИРОВАННОГО ЭТАНОЛОМ

А. Н. Чеботарев, Е. А. Лаврека., Е. М. Рахлицкая

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: alexch@ukr.net*

Среди современных проблем аналитической химии традиционно наиболее трудными считаются задачи поиска селективных, чувствительных, экспрессных и доступных методов концентрирования, разделения и определения микроколичеств элементов с близкими свойствами, таких как элементы-аналоги Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV). Для их разделения и концентрирования перспективно использовать сорбционные методы. В качестве сорбентов применяют алкилированные кремнеземы с нанесенными на поверхность органическими веществами различных классов, например диметилхлорсиланаэросил (**ДМХСА**). Так как поверхность ДМХСА на 99,9% гидрофобна, для сорбции элементов из водных сред требуется предварительная ее гидрофилизация органическими молекулами полярного характера.

Цель работы – исследование особенностей сорбционного концентрирования и разделения Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) из их двухкомпонентных растворов с использованием организованной системы (**ОС**) ДМХСА – полярный растворитель (**ПР**).

Проведено исследование сорбционных свойств и оптимизированы условия сорбции гидроксо- и ацидокомплексов Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) {ОС (ДМХСА – ПР)}. Установлено, что механизм массопереноса в исследованных гетерогенных системах можно представить как экстракционно-сорбционный процесс с участием нейтральных сорбционноактивных форм сорбата, ПР-гидрофилизатора и силанольных групп кремнеземной матрицы ДМХСА. Показано, что гидроксокомплексы элементов подгруппы титана имеют близкие кислотно-основные свойства, поэтому их сорбционное разделение затруднено. Для ацидокомплексов состава $[\text{MeL}_n]$ (где L – Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-) pH оптимальной сорбции несколько смещается и составляет: для титана pH 2÷3, для циркония и гафния – pH 3÷5 в соответствии с рядом устойчивости образуемых комплексов: $\text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. В случае бромидных и йодидных комплексов, наблюдаются заметные различия в степени сорбции Ti – 95 %, Zr – 5% и Hf – 90 % (pH 1÷2) – при гидрофилизации поверхности этанолом и pH 2÷3 при гидрофилизации поверхности ацетоном.

На основании полученных результатов установлено, что {ОС (ДМХСА – ПР)} можно использовать для разделения элементов-аналогов в бинарных системах Hf–Zr в виде йодидных комплексов с количественным извлечением Hf(IV) и Ti–Zr в виде бромидных комплексов с количественным извлечением Ti(IV) в присутствии этанола при варьировании pH среды.

МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АМЛОДИПИНА И ВЕРАПАМИЛА ДЛЯ ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

И.Ю. Маценко, Е.С. Мандзюк, В.А. Дорощук

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01033, Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: iren-macenko @ukr.net*

Развитие современной аналитической химии связано с разработкой чувствительных гибридных методик определения микрокомпонентов, сочетающих предварительное концентрирование аналитов с определением физико-химическими и физическими методами. Мицеллярная экстракция микрокомпонентов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения относится к одним из наиболее перспективных методов концентрирования, интенсивно развивающимся в последнее время. Мицеллярно-экстракционное концентрирование в полной мере удовлетворяет требования по созданию гибридных аналитических методик, а именно, обеспечивает высокие коэффициенты абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы, легко сочетается с разными методами определения, применение НПАВ способствует повышению экобезопасности анализа.

Верапамил и амлодипин относятся к препаратам класса блокаторов кальциевых каналов. Препараты используются для лечения артериальной гипертензии, стенокардии, а также при сердечной недостаточности. С учетом фармакокинетических и фармакодинамических свойств препаратов, определение их содержания в биологических объектах методом ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектированием практически невозможно без предварительного концентрирования. Поэтому целью работы было исследование закономерностей мицеллярной экстракции амлодипина и верапамила для разработки условий ВЭЖХ-УФ определения с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

Установлено, что амлодипин и верапамил количественно извлекаются в мицеллярную фазу НПАВ в диапазоне pH существования в мицеллярных растворах их электронейтральных гидрофобных молекулярных форм ($\text{pH} > 9$). Снижение pH исходных растворов приводит к протонированию препаратов, их соответственной гидрофилизации и снижению экстракции в фазу НПАВ. В работе также изучено влияние концентрационных условий, экзогенных и эндогенных компонентов биологических объектов на степень извлечения верапамила и амлодипина. Оптимизированы условия ВЭЖХ определения препаратов в присутствии неионного ПАВ после мицеллярной экстракции, предложена программа градиентного элюирования, параметры УФ-детектирования. На основании полученных данных разработаны условия ВЭЖХ определения амлодипина и верапамила в биологических объектах после мицеллярно-экстракционного концентрирования. По основным химико-аналитическим характеристикам предложенная методика превосходит методики-аналоги с использованием экстракции органическими растворителями.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАННАБИНОИДОВ НА СИЛУФОЛЕ И СОРБФИЛЕ

Е.С. Башко, С.Н. Штыков

*Национальный исследовательский Саратовский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: shtykovsn@mail.ru*

К каннабиноидам относят группу наркотических веществ, выделяемых из марихуаны. Потребность их быстрого и простого контроля в различных стимулирующих препаратах и биологических объектах может быть решена применением метода тонкослойной хроматографии (ТСХ). Поскольку молекулы каннабиноидов гидрофобны, для поиска условий их разделения нами выбраны нормально-фазовые пластинки ТСХ и неполярные подвижные фазы (ПФ) на основе гексана и бензола. Исследовали разделение Δ^9 -тетрагидроканнабинола (ТГК), каннабинола (КНБ) и каннабидиола (КНД), которые являются основными компонентами марихуаны. Молекулы всех трех соединений содержат одну или две ОН-группы, поэтому в качестве модификатора ПФ выбрали диэтиламин (ДЭА), способный образовывать с гидроксигруппой водородную связь. Для детектирования зон каннабиноидов использовали водный раствор Прочно Синего ББ. В качестве реального объекта исследования использовали этанольный экстракт марихуаны.

Установлено, что величина подвижности каннабиноидов и DR_f зависят как от природы неподвижной фазы, так и природы разбавителя. Поскольку сорбентом на пластинках силуфола и сорбфила является силикагель, разницу в поведении каннабиноидов можно объяснить влиянием на удерживание природы связывающего, применяемого для закрепления сорбента. В случае силуфола связывающим является крахмал, который также может принимать участие в удерживании, а на пластинках сорбфила – силиказоль. С этим предположением согласуется значительно большее удерживание всех каннабиноидов в обеих подвижных фазах на силуфоле. Так величины R_f в ПФ бензол-ДЭА при соотношении 95:5 на силуфоле для КНБ, ТГК, КНД равны 0.23; 0.39; 0.49, а для сорбфила – 0.53; 0.79; 0.82, соответственно. Для ПФ гексан:ДЭА значения R_f для силуфола 0.07; 0.17; 0.17, а для сорбфила 0.11; 0.37; 0.43, соответственно. Увеличение доли ДЭА в ПФ более 15 % приводит к резкому увеличению подвижности и выравниванию её для всех трех каннабиноидов.

Показано, что наиболее эффективное разделение всех трех каннабиноидов возможно только на силуфоле в ПФ бензол-ДЭА при соотношении 95:5 и 85:15 и в ПФ гексан:ДЭА на силикагеле при тех же соотношениях разбавителя и модификатора. Интересно, что в ПФ гексан-бензол-ДЭА при содержании ДЭА 3% каннабиноиды разделяются в более широком соотношении компонентов. Полученные оптимальные ПФ позволили разделить компоненты этанольного экстракта марихуаны, в котором на указанных пластинках ТСХ обнаружены 5-6 отдельных зон, три из которых идентифицированы как Δ^9 -тетрагидроканнабинол, каннабинол и каннабидиол.

ВПЛИВ ВОДИ НА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦІАНІНОВОГО БАРВНИКА В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ РІЗНОЇ ПОЛЯРНОСТІ

Н.І. Романовська¹, В.М. Зайцев¹, М. Балтас², М.-Р. Маз'єріз², В.І. Герда¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: nat.romanovska@gmail.com

²Університет Поля Сабат'є, Лабораторія синтезу і фізико-хімії молекул
біологічного призначення; 31062, Тулуза, Франція, вул. Нарбонне, 118;
e-mail: baltas@chimie.ups-tlse.fr

Вода – найпоширеніший розчинник в природі, який здатний впливати на властивості і поведінку речовин в органічних розчинниках. Визначення вмісту води в розчинниках має велике значення для багатьох галузей промисловості і технологій. Традиційним методом для кількісного визначення води в органічних розчинниках є метод титрування Карла Фішера. Але даний спосіб потребує складного обладнання і токсичних речовин.

Як альтернатива, використовуються оптичні методи визначення вологості, засновані на фізико-хімічному впливі молекул води на спектральні характеристики речовин, які чутливі до впливу молекул води. Такі методи базуються на явищі сольватохромії, що обумовлено сольватуючою здатністю розчинника. Зміна інтенсивності та зсув смуги поглинання або люмінесценції сольватохромного барвника може служити мірою полярності розчинника, а отже, і вмісту такого полярного компонента як вода, в менш полярному розчиннику.

В роботі було вивчено спектральні властивості N, N'-дикарбоксиалкілтіокарбоціаніну. Методом дослідження було обрано молекулярну абсорбційну спектроскопію.

Дослідження спектральних властивостей ціанінового барвника в органічних розчинниках різної полярності, залежно від вмісту води, було проведено з метою розробки методики кількісного спектрофотометричного визначення води в етиловому спирті та ацетонітрилі, відповідно, як протонного та апротонного розчинників.

Встановлено, що в ЕСП розчинів ціанінового барвника максимум смуги поглинання залежить від властивостей розчинника і спостерігається для водного, етанольного і ацетонітрильного розчинів, відповідно, при $\lambda = 557$ нм, 566 нм і 559 нм. А зменшення полярності розчинника призводить до батохромного зсуву.

При зростанні вмісту води в розчинах барвника спостерігається гіпсохромний зсув максимуму в спектрах поглинання і зростання оптичної густини. Цей ефект було взято за основу для розробки методики спектрофотометричного визначення води в органічних розчинниках.

Дана робота проведена в рамках проекту Міжнародного співробітництва з обміну наукових груп (Грант FP7-PEOPLE-2009-IRSES, № 247603) та Міжнародного співробітництва Франція-Україна з Молекулярної Хімії (GRDI).

СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ІМУНОФЕРМЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФОТІАЗОЛУ

О.М. Іванова¹, С.А. Алексєєв¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: nauka@heta.com.ua

Сульфаніламідні препарати (СП) широко використовуються у ветеринарії. Неконтрольоване застосування СП призводить до їх накопичення в продуктах харчування тваринного походження (молоці, меді) та може загрожувати здоров'ю людей. Споживання людиною продуктів, що містять залишкові кількості СП, може спричиняти дисбактеріоз, харчову алергію, порушення функції нирок. З огляду на Міжнародні організації встановили гранично допустиму концентрацію СП у продуктах харчування, зокрема в меді, на рівні 10 мкг/кг.

Одним з найбільш чутливих методів, що забезпечує високу точність визначення СП у слідових кількостях, є імуноферментний аналіз. Одним із основних методів пробопідготовки є багатоступенева рідинна екстракція. Альтернативним підходом є твердофазна екстракція (ТФЕ).

У даній роботі досліджується можливість використання ряду силікагелів, модифікованих групами поверхнево активних речовин (ПАР) різної природи для селективного вилучення, концентрування та кількісної десорбції СП із подальшим імуноферментним визначенням. В ході даної роботи синтезовано ряд силікагелів (UCT Inc, 100- 200 Mesh, $S_{\text{БЕТ}} = 425 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,75 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{пор}} = 60 \text{ Å}$) з закріпленими на поверхні неіоногенними ПАР, що відрізняються довжиною та розгалуженістю гідрофобного ланцюга та кількістю етоксильних ланок. Використано наступні ПАР: синтанол АЛМ-10 $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$ ($n=10-14$); бутиловий етер диетилєнєліколю $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$; ізооктилєнол (тритон Х-100) $i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{OH}$ ($m=9-10$); не-онол АФ9-10 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$ ($m=9-10$).

Закріплення ПАР на поверхні силікагелю проводилось за методом збирання на поверхні у два етапи: 1) силанізація поверхні силікагелю за допомогою 3-єліцидокси-пропіл-три-метоксисилану, з метою закріплення епоксигруп; 2) іммобілізація фрагментів неіонних ПАР шляхом нуклеофільної атаки ОН-групи ПАР на закріплені епоксидні фрагменти. Схема модифікування наведена на рис.1

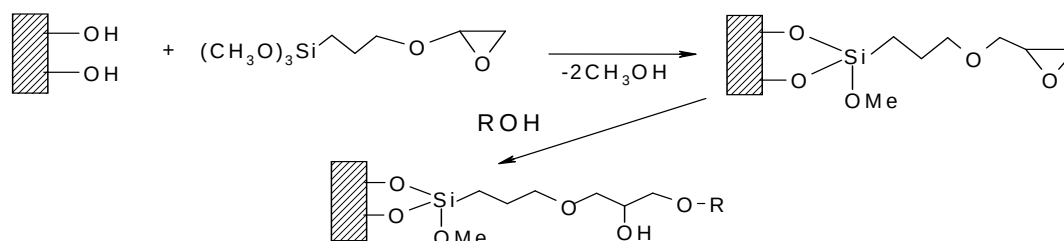


Рис.1. Схема закріплення ПАР (R) на поверхні силікагелю за методом збирання на поверхні.

Гідролізом епоксигруп було одержано силікагель, модифікований діольними фрагментами.

Модифікування поверхні кремнеземів було підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) та температурно програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). Кількісний вміст поверхневих груп визначали методами термогравіметричного аналізу, елементного аналізу та титриметричним методом. В ході роботи знайдено умови реакції, що призводять до високих (до 70%) ступенів перетворення епоксидних груп у фрагменти закріплених неіоногенних ПАР.

У даній роботі досліджено сорбційні властивості модифікованих силікагелів. Сорбційна ємність за сульфатіазолом (СТ) силікагелю, модифікованого діольними групами, фрагментами синтанолу та ізооктилфенолу відповідно становить 0,17 мкмоль/г (45 мкг/г), 2 мкмоль/г (0,51 мг/г) та 3,6 мкмоль/г (0,92 мг/г) при тривалості вилучення 60 хв.

Запропоновані адсорбенти показали високу відтворюваність результатів визначення СТ у зразках меду та є перспективними матеріалами для створення патронів для проведення твердофазної екстракції.

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ Cr(VI) НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ АДсорбЕНТАХ С АНИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

В.И. Герда¹, Н.И. Романовская¹, Н.Г. Кобылинская¹, В.Н. Зайцев¹,
А.В. Щукарев², Н.И. Чубарь³

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01033, Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: nat.romanovska@gmail.com

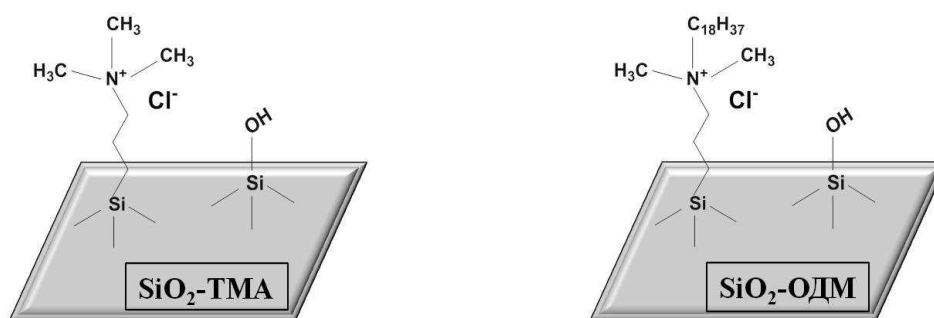
²Department of Chemistry, Environmental and Biogeochemistry,
Umeå University, SE-901 87 Umeå, Sweden

³School of Engineering and Built Environment, Glasgow Caledonian University,
United Kingdom, G40BA, Glasgow, Cowcaddens Road, 70

Загрязнение водных источников ионами тяжелых металлов представляет серьезную угрозу для окружающей среды. Хром один из наиболее распространенных загрязнителей и в последние годы по приоритетности находится в списке первых 20-ти самых опасных веществ. Соединения Cr(VI) высокотоксичны и проявляют канцерогенные свойства. Их воздействие проявляется в заболеваниях печени, кожи и дыхательных путей. По данным ВОЗ ПДК Cr(VI) в воде составляет 0,05 мг/л. Наиболее загрязненными объектами окружающей среды по отношению к Cr(VI), являются сточные воды гальванических производств, шахт и текстильных предприятий.

В настоящее время проводится активный поиск и разработка новых эффективных материалов для извлечения из водных источников экологически вредных элементов в анионной форме. Решение данной проблемы в создании высокоэффективных селективных адсорбентов затруднено конкурентным влиянием других ионных форм имеющих сродство к ионообменным группам адсорбента, а большинство используемых адсорбентов имеют ряд недостатков, среди которых низкая селективность и устойчивость в работе. Для аттестации новых адсорбентов необходимо оценить их массообменные и кинетические характеристики, а также выяснить оптимальные условия концентрирования и влияние основных загрязняющих компонентов, которые содержатся в реальных объектах. Поэтому разработка новых материалов для контроля и мониторинга содержания Cr(VI) и других анионных форм экологически опасных элементов, их извлечение и концентрирование из загрязненных водных источников даже в очень малых концентрациях является актуальной.

В связи с этим, данная работа предпринята с целью разработки новых эффективных адсорбентов с возможностью их дальнейшего использования для извлечения и концентрирования хромат-ионов. Для этого были синтезированы две серии адсорбентов, проявляющие анионообменные свойства: бинарные Fe-Se содержащие оксид/ гидроксиды с различным мольным соотношением Fe(II,III)/Ce(III,IV) = 1:2, 1:1 2:1 и кремнезёмы с ковалентно иммобилизованными функциональными четвертичными аминогруппами (ЧАГ) в хлоридной форме:



содержание, соответственно, $0,73 \pm 0,01$ и $0,46 \pm 0,01$ ммоль/г ЧАГ.

Синтез Fe-Ce оксид/гидроксиды проводили в гидротермальных условиях при 120 °C, посредством соосаждения солей Fe(II) и Ce(III) в присутствии мочевины, а органоминеральные кремнеземы SiO₂-TMA и SiO₂-ОДМ были синтезированы модифицированием поверхности SiO₂ соответствующими кремнийорганическими прекурсорами с ЧАГ в толуоле. Полученные неорганические и органоминеральные адсорбенты были идентифицированы методами элементного анализа, РФА, ИК, РФЭС, ТПДМС и определены их структурно-адсорбционные характеристики из данных низкотемпературной адсорбции азота.

Адсорбционные свойства данных ионообменников по отношению к хромат-иону изучены в статических условиях при различных pH и установлено, что природа поверхности и концентрация активных центров в значительной степени определяют их сорбционную емкость, которая для Fe-Ce содержащих оксид/гидроксидов достигает 28,6 мг/г и 31,0 мг/г для SiO₂-ЧАГ. При этом адсорбционное равновесие устанавливается от 5 до 15 мин для SiO₂-ЧАГ и не менее 72 ч для Fe-Ce оксид/гидроксидов. Изотермы адсорбции относятся к L-типу, что обусловлено анионообменными процессами и вследствие эффекта электростатического взаимодействия между сорбатом и активными центрами сорбента.

Изучено влияние pH среды на степень извлечения Cr(VI) при pH от 2 до 9 и показано, что наибольшая степень извлечение достигается при pH=2÷6 с максимумом при pH=4 и составляет 94% и 95%, соответственно, для SiO₂-TMA, SiO₂-ОДМ.

Сравнительный анализ адсорбционных свойств для изученных в работе адсорбентов различной природы показывает, что Fe-Ce оксид/гидроксидные адсорбенты могут быть рекомендованы для извлечения Cr(VI) из водных источников с pH=5÷9, а кремнеземы функционализированные ЧАГ – для ионно-обменного концентрирования анионных форм Cr(VI) в широком диапазоне pH с последующим определением.

СХЕМА ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ ТФС

Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко

*Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: kostenkoelizaveta@ukr.net*

Встановлено [1-2], що ефективність аніонітів з хромофорними реагентами характеризується високими значеннями коефіцієнтів розподілу іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Fe(III), Sn(IV) особливо після дії УЗ ($D^3 10^4$) при оптимальних значеннях кислотності середовища. За цією ознакою досліджувані іони металів поділяються на дві групи: ті, що можна концентрувати та розділяти на іонообмінниках з іммобілізованими барвниками у кислому середовищі (рН 0,5 – 2,5) і у слабко кислому та нейтральному середовищі (рН 3,0 – 7,0). Значення $pH_{1/2}$ для вилучення металу у фазу іонообмінника з іммобілізованим барвником зазвичай нижче, ніж рН напівперетворення катіонів металу у комплекс у розчині. Це створює додаткові можливості регулювання селективності визначень за рахунок кислотності при використанні твердофазного реагенту. Розроблена схема аналізу харчових продуктів, яка передбачає: висушування зразків у сушильній шафі при $t = 100^\circ\text{C}$; прожарювання їх у муфельній печі при $t = 500^\circ\text{C}$; приготування азотнокислих розчинів золи продуктів для визначення мікроелементів у їх окремих порціях; приготування розчинів реагентів та синтез твердофазних барвників (ПКФ, ХАЗ, КО, МТС); фотометричне визначення Р(V) у вигляді іонного асоціату молібдофосфатної гетерополікислоти з малахітовим зеленим; фотометричне визначення Fe (III) з тіоціанатом амонію; визначення Cu(II) (зв'язування іонів Fe (III) у безбарвний фторидний комплекс, фотометричне визначення за допомогою СПАДНС при рН 6,0); визначення Pb (II) (зв'язування іонів Fe (III) у безбарвний фторидний комплекс, ТФС визначення за допомогою ПКФ при рН 2 – 2,5); визначення Zn (II) (вилучення заважаючих катіонів у фазу КО при рН 2 – 2,5 і відокремлення твердої фази. Створення рН 3 у рідкій фазі, ТФС визначення Zn (II) з МТС); визначення Cd (II) (вилучення заважаючих катіонів у фазу КО при рН 2 – 2,5 і відокремлення твердої фази. Створення рН 3 у рідкій фазі, ТФС визначення Zn (II) з МТС, вилучення цієї фази. Створення рН 7 у рідкій фазі і ТФС визначення Cd (II) з МТС); визначення Hg (II) (зв'язування іонів Fe (III) у безбарвний фторидний комплекс, ТФС визначення за допомогою ХАЗ при рН 2); визначення K (I), Na (I), Ca (II) методом полуменевої фотометрії.

1. Костенко Є. Є. Методи та об'єкти хім. аналізу, 2011, Т. 6, № 1–2, С. 56 - 70.

ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФАТУ СИРОВАТКИ КРОВІ КОМБІНОВАНИМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ ТА ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИМ МЕТОДАМИ

Г.С. Сумарокова, Ю.С. Прокапало, Л.С. Зінько,
Р.П. Линник, О.А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: sumarokova_90@mail.ru*

Фосфор в організмі міститься в складі неорганічних (фосфати кальцію, магнію, калію, натрію) та органічних (вуглеводи, ліпіди, нуклеїнові кислоти та ін.) сполук. Фосфор необхідний для формування кісток та клітинного енергетичного обміну, також він бере участь в утворенні нуклеїнових кислот, нуклеотидів, фосфоліпідів та інших сполук. Концентрація фосфору нижче 0,3 ммоль/л призводить до порушення енергетичного обміну клітин [1].

Рівень фосфату у сироватці крові є важливим діагностичним показником при лікуванні захворювань нирок. Одиничний аналіз не є високовоартісною процедурою, проте для оцінки ефективності лікування ниркової недостатності необхідно проводити контроль цього показника у динаміці. Таким чином, розробка тест-методів визначення фосфату є гарною альтернативою класичним методам аналізу.

Хемілюмінесцентний метод належить до інструментальних методів, втім характеризується високою чутливістю у поєднанні з простотою визначення та може бути застосований разом із тест-визначенням.

Отже, метою даної роботи є розробка тест-системи для визначення фосфату в сироватці крові та порівняння отриманих результатів із результатами визначення фосфату хемілюмінесцентним методом.

Раніше для визначення фосфату у розчині нами було запропоновано твердофазний реагент на основі високодисперсного силікагелю (СГ), модифікованого четвертинною амонійною сіллю (ЧАС) цетилтриметиламонію бромідом (ЦТМАБ) [2]. Авторами роботи встановлено оптимальні умови, природу взаємодії відновленої форми молібдостибієвофосфатної гетерополікислоти (ГПК) з поверхнею модифікованого сорбенту, досліджено заважаючий вплив білку на прикладі бичачого сироваткового альбуміну.

Для відділення сироваткового альбуміну додавали до модельного розчину сульфосаліцилову кислоту і вилучали за допомогою Силарду. Отримано градувальну залежність для визначення фосфату.

Спектри поглинання зразків, отриманих методом твердофазної спектрофотометрії, мають два максимуми (710 та 880 нм). Обрано оптимальні умови отримання аналітичного сигналу цим методом. На основі вимірювань спектрів поглинання зразків розроблено стандартну кольорову шкалу для визначення концентрації фосфату в сироватці крові.

Розроблену методику для визначення фосфату порівнювали з комбінованою хемілюмінесцентною методикою [3]. Хемілюмінесцентна методика характеризується вищою чутливістю ($MB=11$ мкг Р/л) для відновленої

форми молібдотибієвофосфатної ГПК. Проте, вона є більш трудомісткою та потребує залучення кваліфікованого персоналу для проведення аналізу.

1. *Г. И. Назаренко.* Клиническая оценка результатов лабораторных исследований / *Г. И. Назаренко, А. А. Кишкун.* - М.: Медицина, 2000. 544 с.
2. *Мельников С. В., Зінько Л. С., Шіфріс І. М., Дудар І. О., Запорожець О. А.* Визначення фосфату в сироватці крові // Тези доповіді на 14-й Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – Київ, 2013. – с. 228.
3. *Сумарокова Г. С., Линник Р. П., Зінько Л. С., Запорожець О. А.* Визначення фосфату у формі гетерополікомплексу хемілюмінесцентним методом // Тези доповіді на 14-й Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – Київ, 2013. – с. 244.

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ І ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ТЕЛУРУ

В.В.Верба, Є.В.Кульбака, О.А.Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: w_werba@ukr.net*

Телур є біологічно активним елементом, концентрації якого у довкіллі є суворо регламентованими. Так, у питній воді його ГДК складає 0,01 мг/л.

Більшість фотометричних методів визначення Телуру ґрунтуються на використанні забарвлених, переважно жовтих, комплексів телуру(IV) з органічними та неорганічними реагентами. Для спектрофотометричного визначення Телуру часто застосовують тіосечовину та вісмутіол II. Серед тестових методів було запропоновано метод визначення телуру(IV), що базується на його реакції з іммобілізованим на папері вісмутіолом II, а також іммобілізованим на віскозній тканині малахітовим зеленим. Для експрес-визначення телуру(IV) використовують реакцію утворення інтенсивно забарвленого іонного асоціату малахітового зеленого з телуромолібденовою ГПК.

Одним з найбільш поширених методів визначення Телуру залишається простий у виконанні фотометричний йодидний метод. Головною його вадою є недостатня чутливість порівняно з іншими фотометричними методами.

В даній роботі було вивчено взаємодію телуру(IV) у формі йодидних комплексів з іммобілізованою на силікагелі четвертинною амонієвою сіллю (ЧАС) – хлоридом тринонілоктадециламонію (ТНОДА), з метою розробки методик сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення Телуру у фармпрепаратах.

За оптимальних умов сорбції телуру(IV) ступінь вилучення сягає 80%, а коефіцієнт концентрування – 0,40 л/г. Концентрація хлоридної кислоти в кінцевому розчині 0,2 моль/л, а концентрація KI становить 0,4 моль/л, що відповідає оптимальним умовам протікання реакції утворення йодидного комплексу телуру. Ізотерму сорбції може бути віднесена до L-типу, що свідчить про вилучення іонного асоціату ТНОДА–йодидний комплекс Телуру.

Світлопоглинання та інтенсивність забарвлення сорбентів є функцією концентрації Телуру у розчині. На цій основі розроблено методики сорбційно-спектроскопічного та візуального тест-визначення Телуру.

Запропоновані методики було апробовано при аналізі гомеопатичного препарату „Tellurium Metallicum“.

Розроблені методики визначення Телуру не поступаються за чутливістю відомим методикам з літератури, вони є більш простими та дешевими, не потребують застосування органічних реагентів та складного обладнання. А запропонована тестова методика придатна для візуальної напівкількісної оцінки вмісту Телуру, зокрема у фармпрепаратах.

ВИЗНАЧЕННЯ МЕЛАМІНУ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Н.І. Смик, Д.А. Рудакова

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: nsmyk@chem.univ.kiev.ua*

Меламін (2,4,6 – триаміно-1,3,5-триазін, MEL) широко застосовується при виготовленні термостійкої пластмаси для одноразового посуду, вогнетривких матеріалів, вогнезахисних покриттів, добрив, інсектицидів та ліків. MEL має низьку гостру токсичність для ссавців: $LD_{50}(MEL) = 3161$ мг/кг, для порівняння $LD_{50}(NaCl) = 3000$ мг/кг, однак хронічне його вживання може спровокувати захворювання нирок, призвести до появи проблем репродуктивної системи й захворювань на рак.

Меламін не є речовиною природного походження, відсутні офіційні рекомендації щодо його додавання до продуктів харчування, тому донедавна MEL не входив до переліку параметрів їх рутинного тестування. Але нещодавно було з'ясовано, що MEL може потрапляти в їжу при її контакті з пластиковим посудом. Так, в каві, апельсиновому та лимонному соках й ферментованому молоці, які контактували з меламін-формальдегідним посудом було знайдено 0,54, 0,72, 2,2 та 1,42 мг/кг MEL відповідно. Також доведено наявність 2 – 80 г/кг MEL в імпортованих з КНР клейковині пшениці та рисовому концентраті. Слід зазначити, що перелік продуктів, які потенційно можуть містити MEL в майбутньому буде лише розширюватися, зокрема за рахунок тваринницької продукції (м'яса, яєць тощо), виробленої із застосуванням забруднених кормів. Наразі, експерти по безпеці продуктів харчування Всесвітньої організації охорони здоров'я встановили, що для дорослої людини безпечним є вживання не більше ніж 0,2 мг/кг MEL за добу. Тому розробка надійних та чутливих методів визначення вмісту меламіну в продуктах харчування є нагальною потребою.

Найбільш розповсюдженими для кількісного визначення MEL в продуктах харчування та тваринних кормах на сьогодні є хроматографічні методи. Чутливість визначення меламіну цими методами сягає рівня 0,01 – 0,05 мг/кг. Але для їх реалізації необхідна дорога апаратура, складна й довготривала пробопідготовка, висококваліфікований персонал.

Низька собівартість аналізу, простота процедури вимірювання, та одночасно задовільна точність й чутливість сприяла широкому розповсюдженню, як рутинного методу кількісного аналізу спектрофотометрії. Тому метою даної роботи була розробка комбінованого сорбційно-спектрофотометричного методу аналізу, придатного для визначення меламіну в продуктах харчування.

Було оптимізовано умови кількісної сорбції MEL з розбавлених розчинів на поверхню силікагелю SG-60: pH $3,5 \pm 0,1$, $t = 15$ хв, $V/m = 1000$ мл/г й розроблено методику сорбційно-спектрофотометричного визначення $0,02 - 9,8$ $\mu\text{моль/л}$ MEL за власним поглинанням концентрату в УФ області. Показано можливість візуального тест-визначення MEL після обробки концентрату 1% -м розчином натрієвої солі 4-(диметиламіно)-азобензол-4-сульфо кислоти при pH $3,5 \pm 0,2$.

ТВЕРДОФАЗНА ЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ НЕПРЯМОГО АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІЮ(II) В ШАХТНІЙ ВОДІ

С.М. Худякова, Ф.О. Чмиленко

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, 49010, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72; e-mail: analyticdnu@mail.ru

Пряме визначення платинових металів, включаючи Pd, у складних об'єктах методом атомно-абсорбційної спектроскопії з полуменевою (AAS) або електротермічною атомізацією (GFAAS) та атомно-емісійної з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES) практично неможливе. Попереднє концентрування, наприклад, сорбційне, дозволяє спростити матрицю та знизити межі виявлення елементів. Пошук та використання чутливих та селективних попередніх хімічних реакцій аналіта сприяє розвитку та застосуванню методу непрямой AAS. У роботі використовували один із специфічних прийомів концентрування на пінополіуретан (ППУ) – метод пульсуючої колонки. Завдяки еластичності сорбенту його можна легко стискати (чи розтискати) при русі поршня шприця. Метод дуже зручний для автоматизації процесу в режимі сорбція-десорбція. Отримано нові сорбенти модифікуванням ППУ 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M) або його комплексами з $Cu(II)$ та $Pb(II)$, які застосовували для концентрування домішок $Pd(II)$ і подальшого визначення непрямою AAS. Сорбційна ємність ППУ складала (мкмоль/г): 35.5, 34.3, 16.8 та 17.1 для H_2M , $Pb(II)$, $Cu(II)$ та $Pd(II)$ відповідно. Встановлено оптимальні умови твердофазної екстракції $Pd(II)$ з використанням іонообмінних реакцій для його визначення за кількістю Pb або Cu в елюаті. Вибір металу, що закріплювали на ППУ, здійснено у відповідності зі стійкістю їх комплексів з H_2M у ряді: $Pd(II) > Cu(II) > Pb(II) > Cd(II)$. Показано ефективність динамічного режиму концентрування шприцем в умовах багатократного прокачування 5 мл проби через реакційну зону сорбента ППУ- H_2M - $Pb(II)$ або ППУ- H_2M - $Cu(II)$ масою 10 мг для наступного визначення непрямою AAS. Оскільки в процесі контакту системи ППУ- H_2M - $Pb(II)$ з розчином $Pd(II)$ відмічали контрастну зміну забарвлення поверхні, то це обумовило можливість розробки тест-методу попереднього експресного візуального оцінювання вмісту $Pd(II)$ для подальшого кількісного інструментального визначення. Враховуючи, що 1 моль $Pd(II)$, сорбуючись елюює 2 моль $Pb(II)$ в 0.1–0.3 М HCl та 1 моль $Cu(II)$ в 4–6 М HCl , c_{min} знижується в 7.8 разів (до 3.9 мкг/л) з використанням ППУ- H_2M - $Pb(II)$, а у випадку ППУ- H_2M - $Cu(II)$ – в 12 разів (до 2.5 мкг/л) при виконанні аналізу, наприклад, на системі AAnalyst 800. Розроблену методику з використанням ППУ- H_2M - $Cu(II)$ апробовано для визначення $Pd(II)$ у реальному зразку шахтної води (мг/л: Pb –0.30, Cu –0.15, Cd –0.08); знайдено $Pd(II)$, мкг/л: 8.05 ± 0.28 , $s_r = 0.045$ ($n=10$). Правильність методики перевірено методом GFAAS (PerkinElmer AAS Model 4100ZL, Zeeman, AS70): 7.51 ± 0.12 , $s_r = 0.023$.

Автори виражають подяку координатору наукового стажування (наказ МОН України № 755 від 27.06.2012 та № 905 від 09.08.2012) проф. Петеру Ліберцайту (Віденський університет, Австрія) за можливість проведення спектроскопічних досліджень.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ БАРВНИКІВ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ХРОМАТОГРАФІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Л.П. Сидорова, Н.П. Мінаєва, Ф.О. Чмиленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
49010, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72. E-mail: analyticdnu@mail.ru*

Основною групою речовин, що визначають зовнішній вигляд продуктів харчування, є харчові барвники (натуральні і синтетичні). В наш час без синтетичних барвників були б неможливі сучасна різноманітність і об'єми виготовлення харчових продуктів.

Синтетичні харчові барвники (СХБ) – представники декількох класів органічних сполук: триарілметанові, хинолінові, індигоїдні азобарвники. В Україні дозволяють використання близько 20 синтетичних барвників. Допустимі концентрації дозволених до використання СХБ складають залежно від типу барвника і виду харчового продукту від 20 до 500 мг/кг. У ряді випадків наявність СХБ є індикатором фальсифікації продуктів харчування (наприклад, забарвлених фруктових соків). Тому розробка методів визначення СХБ в продуктах харчування є актуальним аналітичним завданням.

Існуючі підходи засновані на використанні спектроскопії, тонкошарової хроматографії, обернено-фазової вискоефективної рідинної хроматографії (ОФ ВЕРХ), іон-парної (ІП) ВЕРХ, іонної хроматографії, капілярного електрофореза. ОФ і ІП ВЕРХ є найбільш селективними і гнучкими методами, що дозволяють визначати СХБ в таких складних матрицях, як харчові продукти, з високою чутливістю і надійністю.

Метою даної роботи є розробка методик кількісного й напівкількісного визначення вмісту СХБ в напоях хроматографічними методами.

Запропонована можливість визначення СХБ в безалкогольних напоях методом ВЕРХ. Основним видом використання методу вискоефективної рідинної хроматографії для визначення барвників в напоях є її обернено-фазовий (ОФ) варіант з детектуванням спектрофотометрії в ультрафіолетовій (190–360 нм) і видимій (380–720 нм) області. Використання різних довжин хвиль УФ- і видимого діапазону значно розширює можливості ВЕРХ і робить визначення точнішим, селективним, при цьому виключається можливість помилкової ідентифікації барвників.

Значення рН буферного розчину і вміст органічного модифікатора є основними параметрами при оптимізації складу рухомої фази.

Вивчений вплив концентрації органічного розчинника, так як велика різниця в утримуванні сорбатів різної гідрофобності не дозволяє використовувати ОФ ВЕРХ для одночасного визначення більшості досліджених СХБ в ізократичному режимі елюювання. Зниження елюючої сили рухомої фази шляхом зменшення співвідношення вмісту ацетонітрила в суміші ацетонітрил – дистильована вода, приводить до кращого розділення барвників. Оптимальним є вибір рухомої фази з мінімально допустимим значенням ацетонітрила. Проте достатнього розділення не спостерігається навіть при складі РФ 10 об.% аце-

тонітрила - 90 об.% дистильованої води. Використання стандартних сталевих колонок з нітрільною фазою (Діасорб CN) є переважнішим і забезпечує краще розділення, чим на колонках Діасорб 130 C16 T.

Досліджений вплив рН, так як використання буферних розчинів дозволяє значно вплинути на розділення і збільшує час виходу СХБ. При використанні стандартної рухомої фази, вживаної для визначення підслащувачів і консервантів (15% ацетонітрила : 85% фосфатного буферного розчину з $pH=3,2$), синтетичні барвники сорбуються на колонці і в даних умовах при даному значенні рН не детектуються. Підвищення вмісту ацетонітрила до 50% не дає позитивних результатів, на хроматограмі піки не детектуються. Зміною рН буферних розчинів можна добитися виходу одних барвників і сорбцію інших і таким чином виключити помилкову ідентифікацію піків. До кращого розділення приводить застосування РФ з оптимальним значення рН 4,0 - 5,9 і зменшенням вмісту ацетонітрилу. Змінюючи значення рН при градієнтному режимі можна добитися чіткого розділення всіх компонентів.

Розділення і визначення синтетичних барвників. Оскільки зазвичай в реальних зразках присутні не більше 2-4 СХБ, можна підібрати склад рухомої фази так, щоб отримати їх оптимальне розділення за мінімальний час. В оптимальних умовах в ізократичном режимі елювання розділена модельна суміш з 3 СХБ (Е-102, Е-110, Е 104) і 2 СХБ (Е-124, Е-129). Методика була використана для визначення СХБ в напоях і сумішах синтетичних барвників. Результати досліджень підтверджені апробацією методики на реальних напоях з додаванням індивідуальних барвників (Е-102, Е-110, Е 104, Е-124, Е-122) з концентрацією 20 мг/л. Погрішність отриманих результатів не перевищує 10%. У напоях «Мультифруктовий», «Тархун», «Апельсин» і «Малина» кількісно визначена присутність там заявлених барвників Е-110, Е-102 і Е-124 відповідно.

Хроматографічний експеримент проводився на рідинному хроматографі «Міліхром-1А» (НВО «Научприлад», м. Орел, Росія) з УФ детектором (190–360 нм). Довжина хвилі детектора 216 (218) нм. Сталева колонка 160'2мм, заповнена сорбентом Діасорб 130 C16Т. В якості рухомої фази використовували ацетонітрил дистильована вода (10:90, об.%) фосфатний буфер рН (4,6). Розхід РФ 0,1 мл/хв. На виході з УФ-детектора Міліхрома був приєднаний фотоелектроколориметр КФО УХЛ 4.2 (415-630 нм) до аналого-цифрового перетворювача без використання схеми посилення сигналу, який використовували як детектор видимої області. Для збору і обробки хроматографічних даних використовувалася система Мультихром 1,5х (Амперсенд, Росія).

Таким чином, розроблена хроматографічна методика з спектрофотометричним детектуванням у видимому діапазоні для ідентифікації СХБ (Е 102, Е 110, Е 124, Е 104, Е 122) в безалкогольних газованих напоях. Запропонована екстракційно-хроматографічна методика ідентифікації та напівкількісного визначення вмісту синтетичних барвників у харчових продуктах яка дозволила одночасно визначати декілька барвників з одного концентрату.

Підібрана оптимальна рухома фаза, що складається з ізопропіл-циклогексанон- гідроксид натрію у об'ємному співвідношенні (6:1:4).

Запропонована ТШХ методика використовувалась для ідентифікації синтетичних барвників в безалкогольних напоях, киселях, морозиві.

ІММОБІЛІЗАЦІЯ АЦИДОКОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ ТА АРГЕНТУМУ НА ПОВЕРХНІ ЧАС-СИЛІКАГЕЛЮ ТА ЇХ ОДНОЧАСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ

А.С. Литвинчук, О.Б. Воловенко, О.А. Запорожець, В.В. Лісняк

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: ovolovento@ukr.net*

Останнім часом використання платинових металів у промисловості та медицині набуває все більш широкого масштабу. Це обумовлено технологічними розробками виробництва каталізаторів окиснення для дизельного та бензинового пального, створенням нових каталізаторів для хімічної, нафтохімічної, фармацевтичної індустрії, розвитком протиракової терапії та розробкою нових сплавів для стоматології. Крім того, паладій та срібло є ксенобіотиками, потрапляючи в організм людини можуть спричиняти алергічні реакції, мутації тощо. Тому контроль вмісту цих металів у різноманітних об'єктах є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Низький вміст металу в аналіті передбачає застосування чутливих методів аналізу. Перспективними для таких цілей є комбіновані методи із застосування силікагелю, модифікованого органічними реагентами різної природи, що поєднують стадію концентрування, елюювання та подальшого спектроскопічного детектування металів у фазі сорбенту. Такі методи не поступаються за чутливістю (за рахунок концентрування) та вибірковістю таким методам, як хроматографія та атомна абсорбція, однак є дешевшими та простішими у виконанні.

Раніше нами було запропоновано методики вилучення та визначення паладію з 0,1М розчину NaCl при $\text{pH } 1,0 \pm 0,2$ у формі його хлоридного ацидокомплексу силікагелем, модифікованими четвертинними амонійними солями (ЧАС-СГ). Методика характеризується високою чутливістю, межа виявлення становить 0,03 мг/л. Відомо також, що паладій та аргентум утворюють комплекси аніонного типу з роданід-іоном. Константи стійкості комплексів дорівнюють 9,67 та 28, відповідно. В роботі було розроблено сорбційно-спектрофотометричну (ССФ) методику вилучення та визначення паладію та аргентуму після вилучення ЧАС-СГ у формі ацидокомплексів за їх одночасної присутності.

Для цього нами було встановлено оптимальні умови вилучення аргентуму та паладію ЧАС-СГ з розчину, залежно від часу контакту фаз, концентрації ліганду та металів у розчині. Поглинання сорбентів пропорційно зростає із збільшенням концентрації паладію та аргентуму в розчині, що було покладено в основу їх одночасного ССФ визначення.

НІТРОЗО Р СІЛЬ ЯК РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІЮ(II)

І. В. Савка, О. Б. Воловенко, О. А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: ovolovento@ukr.net*

Нітрозонафтоли – відомі екстракційні фотометричні реагенти. Однак, низька розчинність, нестійкість у водному середовищі нітрозонафтолів та їх комплексів з металами вимагає застосування органічних розчинників. Введення сульфогруп в молекули вихідних нітрозонафтолів збільшує їх розчинність та стійкість у водних розчинах. Так, нітрузо Р сіль (НРС) є одним з кращих фотометричних реагентів на паладій(II) та кобальт(II). Реагент характеризується хорошою розчинністю у воді та стійкістю у часі. Однак, фотометрична методика визначення паладію(II) з НРС характеризується низькою чутливістю (межа виявлення (МВ) дорівнює 1 мг/л) та вибірковістю.

З метою зниження МВ і, можливо, збільшення вибіркової перспективним є застосуванням люмінесцентного (ЛМ), або комбінованих методів аналізу із застосуванням кремнезему, модифікованого органічними реагентами. Люмінесцентний метод не поступається щодо чутливості таким методам, як ЕТААС, ПААС, хроматографія, однак є дешевшим та простішим у обслуговуванні та виконанні експерименту. З огляду на жорстку структуру та наявність ланцюгів спряження НРС можна очікувати наявність люмінесцентних властивостей.

Встановлено, що максимум емісії НРС у розчині спостерігається при $\lambda=460$ нм. При додаванні паладію(II) у розчин НРС спостерігається гасіння люмінесценції реагенту, що було покладено в основу розробки люмінесцентної методики визначення паладію(II). Методика характеризується задовільною чутливістю (МВ становить 0,06 мг/л), градувальний графік лінійний в межах концентрацій Pd(II) 0,1-2,0 мг/л.

Імобілізація аналітичних реагентів на поверхні кремнезему у ряді випадків сприяє покращенню метрологічних характеристик. Нами було досліджено оптимальні умови вилучення НРС. Як сорбент обрали силікагель, модифікований четвертинними амонійними солями (ЧАС-СГ), оскільки поверхня сорбенту має умовно позитивний заряд. Імобілізація НРС на поверхні кремнезему, ймовірно, буде відбуватись за рахунок сульфогруп, що входять до його структури. Встановлено оптимальні умови вилучення НРС залежно від часу контакту фаз, концентрації реагенту у розчині та об'єму проби та маси сорбенту. Колір сорбентів при обробці розчином паладію змінюється з жовтого на червоний, що свідчить на користь утворення комплексу на поверхні ЧАС-СГ, що може бути використано для сорбційного концентрування та визначення паладію у різноманітних об'єктах.

1. *Іванов В.М., Самарина Т.О., Фигуровская В.Н.* Вестн. Моск. ун-та., Сер. 2. Химия. 2010, Т. 51, № 2, С. 110–114.
2. *Запорожець О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* Успехи химии, 1997, 66, № 7, Р. 702–713.

ХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ УКРАИНЫ

Милюкин М.В.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, 03680, Киев, бульвар Академика Вернадского, 42,
e-mail: m_milyukin@mail.ru*

В последние годы для оценки экологических рисков от поступления в поверхностные воды токсических стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) используются результаты изучения их распространенности, путей перемещения, степени аккумуляции и биодоступности в объектах водной среды.

В НАН Украины проводятся систематические работы в этом направлении, в соответствии с разработанной методологией исследования, включающей химический анализ – единой для всех объектов водной системы – воды, донных отложений, биоты, позволяющей получить достоверные и воспроизводимые результаты.

С целью оценки экологического состояния водных систем разработана аналитическая методология исследования – выделение, концентрирование, идентификация и определение СОЗ, таких как хлорорганические пестициды (ХОП), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полиароматические углеводороды (ПАУ) в этих объектах с применением адекватных методов пробоподготовки и современных хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методов анализа – газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием (ГХ/ЭЗД), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с UV/Vis/Flu/Ref-детектированием, хромато-масс-спектрометрии (газовой хроматографии/масс-спектрометрии) (ГХ/МС) с масс-селективным детектированием (режимы SCAN и SIM), позволяющая получить достоверные и воспроизводимые результаты.

Для решения задач мониторинга ХОП, ПХБ и ПАУ разработаны, апробированы и применены схемы анализа природных и питьевых вод, донных отложений и биоты бассейнов рек Днепра, Буга, Дуная, донных отложений и биоты Черного моря (бухты Севастопольская и Балаклава) и донных отложений рек Крыма (Бельбек, Черная, залив Инкерман). Проведен мониторинг и определены уровни содержания ХОП, ПХБ и ПАУ в природной, питьевой водах, донных отложениях и биоте из различных водных систем Украины (2006-2014 гг.).

Для оценки надежности и правильности разработанных схем анализа, методик пробоподготовки и определения ХОП и ПХБ в воде, донных отложениях и биоте методами ГХ/МС и ГХ/ЭЗД и ПАУ методами ГХ/МС и ВЭЖХ использовали результаты анализа образцов сличительных раундов и межлабораторных проверок и стандартных аттестованных материалов.

В результате исследований показано, что токсические загрязняющие вещества в значительных количествах аккумулируются в донных отложениях, а их содержание в биоте характеризует биодоступность СОЗ.

Проведена оценка биодоступности СОЗ: получены результаты превышения их критического уровня, фактора биоконцентрирования для ХОП и ПХБ для мышечной ткани рыбы и диоксинового эквивалента для ПХБ биоты.

Методи дистанційного контролю,
сенсорні та тест-системи в аналізі.
Проблеми метрології та стандартизації

Methods of remote monitoring, sensors
and test systems in the analysis.
The problems of metrology
and standardization

Усні доповіді

Oral Lectures

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» НА СЕЛЕКТИВНЫХ ПЬЕЗОВЕСАХ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ХРАНИМОСПОСОБНОСТИ ВАРЕННЫХ КОЛБАС

А.А. Калиниченко¹, Т.А. Кучменко², Л.Ю. Арсеньева¹, Е.Е. Костенко¹

¹ *Национальный университет пищевых технологий,
01601, Киев, ул. Владимирская, 68; e-mail: asya.kalini4enko@gmail.com*
² *Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394000, Воронеж, проспект Революции, 19; e-mail: tak1907@mail.ru*

С усилением контроля безопасности украинской и импортируемой продукции, предприятия внедряют интегрированные системы прослеживания продукции на всем ее пути от производства до реализации. Комплексная модернизация производства и логистики пищевой продукции в соответствии с международными стандартами невозможна без внедрения экспрессных, скрининг-методов контроля качества и безопасности пищевой продукции.

В последнее время участились случаи реализации варенных колбасных изделий ненадлежащего качества, фальсифицированной и контрафактной продукции, что связано с ограниченностью ресурсов и высокими ценами, в тоже время, постоянным спросом на товары этой группы.

Ассортиментную и квалитетическую фальсификации варенных колбасных изделий осуществляют, используя мясное сырье низшей категории, путем замены мясного сырья на менее ценные растительные компоненты: белковые (соевые белковые продукты) и углеводные (крахмал, клетчатка, каррагинан), маскируя замену усилителями вкуса и ароматизаторами.

Варенные колбасные изделия с добавлением растительных компонентов быстрее подвергаются микробиологической порчи. Согласно нормативной документации срок годности варенных колбас в. с. не более 72 ч, при добавлении 10...15% соевого изолята (1 и 2 сорта) – не более 48 ч, в случае 20% соевого изолята (3 сорт) – не более 24 часов при (0...6)°C. Срок годности варенных колбас в. с. в полиамидных оболочках – 10 суток, для 1-ого и 2-ого сорта – 8 и 6 суток при (0...6)°C соответственно.

Микрофлора животных и растительных белковых систем различна, а соответственно и скорость микробиологической порчи, метаболиты микроорганизмов. Изменения состояния продукта приводит к изменению качественного и количественного состава газовой фазы над ним, даже небольшое смещение состава может дать дополнительную информацию.

Анализ газовой фазы на масс-спектрометрическом детекторе позволяет определить количество бактерий за несколько минут, так как метаболиты микроорганизмов являются индикаторами порчи пищевого продукта. В процессе микробиологической контаминации мясной продукции наблюдается линейная зависимость между увеличением численности бактерий на поверхности продукта и концентрацией летучих соединений.

Газоанализаторы с методологией «электронный нос» широко применяются для установления идентичности и различий в составе пищевых

продуктов. Методология этих систем – интегральная оценка состава объекта анализа без предварительного разделения смеси с использованием массива сенсоров с перекрестной чувствительностью к отдельным соединениям или классам веществ. «Электронные носы» на основе пьезокварцевых резонаторов (пьезосенсоров) характеризуются низким пределом обнаружения, компактностью, мобильностью, экономической целесообразностью.

Цель исследований – применение системы с искусственным интеллектом и массивом разноселективных пьезовесов ОАВ-типа для изучения динамики изменения равновесной газовой фазы (РГФ) над вареными колбасными изделиями в процессе хранения.

Объект исследования – модельные образцы вареной колбасы «Докторская» в. с. и специально изготовленных фальсификатов с содержанием соевого изолята 10...30%.

Исследования проводили на анализаторе газов «МАГ-8» (ООО «СенТех», г. Воронеж) на массиве 8 пьезосенсоров с разноселективными пленочными покрытиями на электродах. В качестве покрытий для детектирования изменений в составе РГФ над образцами применены хроматографические сорбенты и концентрирующие фазы с некоторым сродством к основным группам легколетучих веществ-маркеров животных и растительных белковых систем: тритон Х-100 с массой покрытия 10 и 20 мкг (ТХ-100-10 и ТХ-100-20), полиэтиленгликоль 2000 (ПЭГ-2000), полиэтиленгликоль фталат (ПЭГ фталат), дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6), Tween 40 (ТW), полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС), триоктилфосфоноксид (ТОФО).

Динамику изменения качественного и количественного состава РГФ объемом 3см³ над пробой мясных изделий массой 5г анализировали в статическом режиме при (20±2)°С в процессе хранения колбасных изделий в полиамидных оболочках при (4±2)°С в течении 8 суток.

В качестве основной аналитической информации применяли максимальные изменения частоты колебаний сенсоров ($\Delta F^{\max}$, Гц) и площадь «визуального отпечатка» запаха ($S_{B.O.}$, Гц·с).

Установлено, что пробы с различным содержанием соевого изолята проявляют свою индивидуальность в процессе хранения в 3-х контрольных точках: 1 точка – минимальный срок реализации продукта (до 3 суток с момента окончания технологического процесса), 2 точка – превышение срока хранения на 2 суток, 3 точка – 8 суток хранения, период после которого фиксируется порча продукта.

Применение традиционной аналитической информации «электронного носа» не позволило установить различий состава легколетучей фракций запаха изделий в 1 и 2 контрольных точках. Для установления тонких отличий или смещения состояния образца от первоначального предложены дополнительные расчетные параметры A_{ij} , оцениваемые по аналитическим сигналам сенсоров в массиве. По характеру изменения некоторых качественных параметров A_{ij} в выбранных контрольных точках установлены изменения в составе РГФ над образцами с различной долей замены мясного сырья соевым изолятом. При этом характер изменения показателей зависит от наличия и содержания растительного сырья в вареных колбасных изделиях.

Стендові доповіді
та заочна участь

Poster Presentations

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БИОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ SiO_2 И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АМПЕРО- МЕТРИЧЕСКИХ БИОСЕНСОРАХ

Е.А. Мазуренко¹, И. И. Пеляк¹, А.А. Трофимчук¹,
О.А. Белоиван², О.Ю. Тананайко¹

¹Киевский национальный университета имени Тараса Шевченко,
кафедра аналитической химии, 01033, Киев, ул. Владимирская, 64,
e-mail: nadzhafova@univ.kiev.ua

²Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины,
лаборатория биомолекулярной электроники,
03680, Киев, ул. акад. Заболотного, 150

Разработка амперометрических биосенсоров на основе электродов, модифицированных ферментами, - интенсивно развивающееся направление электроаналитической химии. Перспективным способом иммобилизации ферментов является их инкапсулирование в пленках на основе оксида кремния, полученных золь-гель синтезом. Метод электроосаждения является альтернативой традиционным методам получения пленок на основе SiO_2 на поверхности электродов и позволяет улучшить структурированность и пористость биокomпозитных материалов. Преимуществами этого метода является простота и возможность легко контролировать толщину и структуру пленки, изменяя время и потенциал электроосаждения.

Углеродные наноматериалы, в частности нанотрубки и модифицированные наноалмазы, представляют интерес для их использования в биосенсорах благодаря своим каталитическим свойствам, позволяющим понизить потенциал детектирования продуктов ферментативных реакций. Они также обладают большой площадью поверхности, что позволяет повысить чувствительность анализа.

В данной работе были разработаны условия получения биокomпозитных пленок на основе оксида кремния и ферментов класса оксидоредуктаз – глюкозо оксидазы и холин оксидазы. В качестве подложки использовали золотой и угольный планарный электроды, на которые предварительно наносили модифицированные карбоксильными группами углеродные нанотрубки или наноалмазы. Далее электроды покрывали биокomпозитными пленками на основе SiO_2 и ферментов с использованием метода электроосаждения. Методами циклической вольтамперометрии и амперометрии установлено, что иммобилизованные ферменты сохраняют каталитическую активность по отношению к субстратам в течении 15 дней. Аналитическим сигналом является ток окисления продукта ферментативной реакции – пероксида водорода. Построены градуировочные графики и проведено амперометрическое определение глюкозы и холина в модельных растворах и реальных объектах. Разработанный подход модифицирования планарных электродов – перспективен для получения чувствительных элементов амперометрических сенсоров для определения глюкозы и холина в биологических объектах и пищевых продуктах.

ЗАКРІПЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ В ПОЛІМЕРНОМУ ДИСПЕРСІЙНОМУ ШАРІ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ

О.В. Гуртова, Ф.О. Чмиленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 72;
e-mail: olga.gurtovaya@mail.ru*

Розвиток процесу іммобілізації органічних реагентів в матрицю – основна проблема створення оптичних сенсорів, оскільки виникають труднощі, пов'язані з доступністю або вимиванням реагентів з оптичного волокна або твердої поверхні, фотодеградацією реагентів під дією світла, обмеженим динамічним діапазоном, а також тривалим часом відгуку [1, 2]. В роботі запропоновано закріплення металохромних органічних реагентів (наприкладі дитизона, піридилазорезорцина (ПАР), піридилазонафтола (ПАН) та еріохром чорного Т) в середовищі водної стирол-бутадієнової (СБД) або стирол-акрилової (САД) дисперсії на скляній поверхні.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено зміни в системі органічний реагент–йон металу в присутності полімерної дисперсії. З літературних даних відомо, що ПАН утворює зв'язок із металами за рахунок груп $-N=N-$, $-OH$ та інших [3]. Порівнювали ІЧ спектри поглинання порошків азобарвнику ПАН, СБД, $Pb(NO_3)_2$ та їх адуктів ПАН-СБД, Pb -ПАН, Pb -СБД та Pb -ПАН-СБД на ділянці спектру $1200-1700\text{см}^{-1}$. В ІЧ спектрах виділених з водних розчинів порошків адуктів порівняно зі спектрами окремих речовин спостерігаються значні зміни. Утворення металокомплексу Pb -ПАН в присутності СБД підтверджується аналогічними змінами в ІЧ спектрі системи Pb -ПАН-СБД порівняно з ПАН та Pb -ПАН, тобто відсутністю смуг поглинання азогрупи при $1399,71\text{см}^{-1}$ ($\nu(N=N)$), піридинового кільця при $1566,59\text{см}^{-1}$ ($\nu(N=N)$, $\nu(CN_{r.2})$) та гідроксильної групи при $1618,18\text{см}^{-1}$ ($\delta(OH)$, $\nu(C-OH)$). Таким чином, введення полімеру в систему Pb -ПАН не заважає утворенню металокомплексу.

На основі азобарвників ПАР і ПАН, дитизону та стирол-бутадієнової або стирол-акрилової дисперсії виготовлені оптичні сенсори для визначення вмісту важких металів плюмбуму, нікелю, кадмію, купруму та цинку фотометричним методом. Встановлено, що системи з дитизоном не є фотостабільними на відміну від інших реагентів, виготовлені поверхні яких зберігаються протягом кількох місяців. Знайдені оптимальні умови закріплення реагентів на скляних поверхнях. Запропоновані умови для визначення вмісту йонів металів за допомогою оптродів на основі адукту Me -ПАН-СБД: $pH=9,18$; час занурення 10 хвилин; $\lambda_{optNi}=570\text{ нм}$, $\lambda_{optPb}=560\text{ нм}$, $\lambda_{optCd}=561\text{ нм}$, $\lambda_{optCu}=563\text{ нм}$, $\lambda_{optZn}=560\text{ нм}$.

Отримані градувальні залежності для визначення йонів металів за допомогою оптродів на основі адукту ПАН-СБД, відносно стандартне відхилення визначення металів в модельних розчинах не перевищує 0,13.

1. Kuswandi B., Narayanaswamy R. Sens. Actuators B, 2001, 74, P. 131-136.
2. Isha A., Yusof N., Ahmad M. et al. Spectrochim. Acta, 2007, 67, P. 1398-1402.
3. Szabo L., Herman K., Mircescu N. E. et al. Spectrochim. Acta, 2012, 93, P. 266-273.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕРКУРИЯ В ВОДАХ

Е.М. Гузенко, А.Н. Чеботарёв, Т.М. Щербакова, Е.В. Мостовая

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 65082,
ул. Дворянская 2, Одесса, Украина,
e-mail: guzenkodom@yandex.ua, alexch@ukr.net

Одной из актуальных проблем развития тест-методов анализа является поиск новых доступных сорбентов, позволяющих эффективно извлекать экотоксиканты, присутствующие в объектах различной природы. С точки зрения дешевизны сырья и экологической чистоты наиболее привлекательными сорбентами на базе органических природных веществ, являются торф, опилки, сельскохозяйственные отходы (отруби, солома, рисовая шелуха и др.). Использование этого типа сырья обусловлено достаточно высокой поглощающей способностью получаемых сорбентов, их низкой стоимостью, доступностью материала и возможностью дальнейшего применения.

Целью настоящей работы является изучение особенностей сорбционного извлечения комплекса ртути(II) с 1,5-дифенил-карбазоном (ДФКон) сорбентами растительного происхождения (сосновыми опилками, сосновыми шишками и скорлупой грецкого ореха) в статическом и динамическом режимах.

Полученные изотермы сорбции в статическом и динамическом режимах относятся к L1-типу по классификации Джайлса (рис.), что характеризует процессы адсорбции с параллельной ориентацией молекул адсорбата относительно поверхности сорбента. При указанных условиях концентрирования максимальный процент сорбции составляет 90%.

С целью разработки тест-метода полуколичественного и количественного определения ртути(II) в водах (в диапазоне концентраций от 2 мкг/мл до 14 мкг/мл) использованы принципы метода цветометрии с последующей компьютерной обработкой полученных результатов, что позволило разработать визуально-колориметрическую шкалу для гетерогенной системы "раствор комплекса Hg(II)-ДФКон – поверхность сосновых опилок".

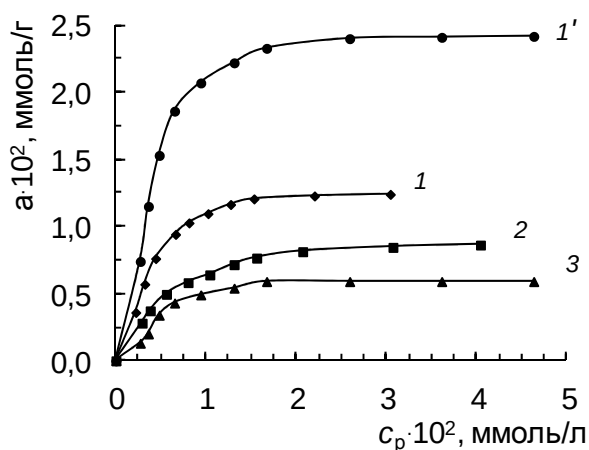


Рис. Изотермы сорбции (кривые 1, 2, 3 – статический режим; кривая 1' – динамический режим) комплекса Hg(II)-ДФКон на поверхности:

1, 1' — сосновых опилок ($t_{\text{конт}} = 25$ мин; $m_c = 0,1$ г); 2 — сосновых шишек ($t_{\text{конт}} = 35$ мин; $m_c = 0,2$ г); 3 — скорлупе грецкого ореха ($t_{\text{конт}} = 50$ мин; $m_c = 0,3$ г).

ВІДНОВЛЕННЯ ІМПРЕГНОВАНОГО НА ПАПЕРІ БІСМУТОВМІСНОГО 18-МОЛІБДОДИФОСФАТУ

Г.О. Петрушина¹, Д.В. Підгорна², А.Б. Вишнікін³, С.О. Хмеловська³

¹Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет,
49600, Дніпропетровськ, вул. Ворошилова, 25;
e-mail: galinka83@gmail.com

²Хіміко-екологічний ліцей Дніпропетровської міської ради,
49000, Дніпропетровськ, вул. Героїв Сталінграду, 14-Б

³Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49050, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72; e-mail: vishnikin@hotmail.com

Останнім часом широко використовують експресні напівкількісні тест-методи визначення речовин. Використання кольорометрії з отриманням кольорометричних характеристик зображення (сканованих тест-шкал) спрощує тест-аналіз, підвищує точність і відтворюваність визначення.

18-Молібдодифосфат (18-МДФК) є сильним окисником, тому відновлення його аскорбіною кислотою (АК) перебігає швидко при кімнатній температурі. Тест- та кольорометричні методи визначення АК з використанням імпрегнованого на папері 18-МДФК є простими та експресними, проте градувальний графік складається з двох прямих, які перетинаються (при використанні модифікованого рівняння Кубелки-Мунка). При відновленні розчину 18-МДФК у присутності іонів Bi(III) градувальний графік є лінійним в усьому інтервалі визначуваних концентрацій завдяки положенню максимуму основної смуги поглинання його двох- і чотирьохелектронних відновлених форм при одній довжині хвилі – 690-710 нм. Це спонукало дослідити відновлення імпрегнованого на папері бісмутовмісного 18-МДФК аскорбіною кислотою. Бісмутовмісний 18-МДФК імпрегнували на хроматографічний і фільтрувальний папір (синя стрічка). Для обох типів не було суттєвої різниці в отриманих результатах.

Отримані при цифровому скануванні зображення забарвлених зразків паперових тест-смужок з імпрегнованим бісмутовмісним 18-МДФК (попередньо висушених) були проаналізовані по світлоті кожного з трьох каналів (R, G і B). Із збільшенням концентрації АК, яке супроводжується підвищенням інтенсивності синього забарвлення тест-смужок, спостерігається зменшення світлоти R, G, B каналів, яке викликане зменшенням частки білого у кольорі. Залежність світлоти R, G і B від концентрації АК описуються експоненційною залежністю 1-го порядку.

При використанні модифікованого рівняння Кубелки-Мунка криві залежності R, G та B від концентрації АК мають лінійний характер та проходять близько до початку координат. Найкращі результати отримані для червоного каналу: для нього координата кольору змінюється у максимально великому діапазоні. Це пояснюється тим, що гетерополісині найбільше поглинають у червоному діапазоні. На відміну від імпрегнованого на папері 18-МДФК, отримані залежності (за рівнянням Кубелки-Мунка) є лінійними в усьому інтервалі визначуваних концентрацій АК, що є зручним при кольорометричному визначенні.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТІОННИХ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ НА ПОВЕРХНІ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК

С.В. Бучик¹, О.О. Іщенко², О.Ю. Тананайко¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 64, e-mail: nadzhafova@univ.kiev.ua

²Інституту органічної хімії НАН України 02660,
вул. Мурманська 5, Київ, Україна

Розробка чутливих елементів оптичних сенсорів є актуальним завданням аналітичної хімії. Перспективними є плівкові покриття на основі діоксиду силіцію, одержані за золь-гель технологією. Введення в золь оксиду силіцію молекул поверхнево активних речовин (ПАР) дозволяє регулювати топографію поверхні, а ведення в золь органічних поліелектролітів (ПЕ), дає можливість одержати гібридні плівки, з іонообмінними властивостями, що здатні концентрувати протилежно заряджені молекули.

В роботі досліджено сорбцію гібридними плівками на основі SiO_2 та катіонообмінних ПЕ поліметинових барвників (індополікарбоціанінів) 1-3, що відрізняються довжиною поліметинового ланцюга.

Метою даної роботи була оптимізація умов одержання гібридних плівок на основі діоксиду силіцію у присутності нПАР та суміші ПЕ за сорбцією поліметинових барвників, дослідження спектроскопічних властивостей цих барвників на поверхні та подальше застосування гібридних покриттів, модифікованих поліметиновими барвниками, для визначення окисників.

Синтез плівок проводили, шляхом кислотного гідролізу тетраетил ортосилікату у присутності нПАР (Твін 20) та (або) (Pluronic 127), а також катіонообмінних ПЕ: полівініл- і полістирол сульфокислот. Темплати нПАР і незв'язані ПЕ видаляли з гібридних плівок (SiO_2 -ПЕ) перед роботою.

Серед досліджених барвників поверхнею гібридних плівок найкраще сорбується барвник з одним метиновим угрупованням. Найбільша сорбція спостерігається для плівок, синтезованих у присутності суміші нПАР Tween 20 : Pluronic F 127 = 14:1 (молярне співвідношення). Ємність за моношаром барвника складає 5 мкмоль/г. У спектрах поглинання барвника на поверхні SiO_2 -ПЕ, отриманих у присутності суміші нПАР, спостерігається батохромний зсув максимуму, аналогічно його водно-міцелярному розчину. Інтенсивність люмінесценції барвника на поверхні SiO_2 -ПЕ, отриманих у присутності суміші нПАР збільшується у 30 разів порівняно з плівками, одержаними без ПАР. Після контакту барвника, іммобілізованого на поверхні гібридних плівок SiO_2 -ПЕ, з хлорною водою та розчином нітриту натрію спостерігається його швидке та інтенсивне знебарвлення. Більш детально було досліджено взаємодію з хлорною водою.

Індополікарбоціаніни є перспективними люмінесцентними зондами для дослідження поверхні гібридних плівок на основі SiO_2 -ПЕ, отриманих у присутності нПАР, а також чутливими елементами оптичних сенсорів для визначення окисників.

СТВОРЕННЯ ТА АТЕСТАЦІЯ СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА СКЛАДУ ПЕСТИЦИДУ ІМІДАКЛОПРИД

Т.М.Ковальчук, Б.М.Чугунов

*Спеціальне конструкторсько-технологічне бюро з дослідним
виробництвом Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАНУ,
65011, Одеса, вул. Пушкінська, 37; e-mail: sctb@rambler.ru*

Імідаклоприд (конфідор) відноситься до класу сучасних інсектицидів, похідних нікотинової кислоти. Діючою речовиною інсектициду імідаклоприд є 4,5-дігідро-N-нітро-[(6-хлор-3-піридиніл)метил]імідазолідин-2-ілен-амін. Препарат зареєстрований в Україні, тому його залишкові кількості нормуються в поверхневих водах, ґрунті, атмосферному повітрі, сільгоспсировині. Залишкові кількості імідаклоприду в об'єктах довкілля та сільгосппродукції визначаються методами тонкошарової або високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Для метрологічного забезпечення хроматографічних методів визначення імідаклоприду необхідний стандартний зразок (СЗ) складу індивідуальної речовини.

Матеріалом стандартного зразка складу імідаклоприду є індивідуальна хімічна сполука – 4,5-дігідро-N-нітро-[(6-хлор-3-піридиніл)метил]імідазолідин-2-ілен-амін. Речовина виділена з промислового препарату «Конфідор максі» виробництва фірми Bayer та додатково очищена з використанням екстракції та многократної перекристалізації. Ідентифікацію основної речовини в матеріалі стандартного зразка проводили методами масс-спектрометрії, ІЧ-спектроскопії, ядерного магнітного резонансу та за температурою плавлення. Попереднє дослідження складу матеріалу стандартного зразка проведено методом високо-ефективної рідинної хроматографії з ультрафіолетовим детектором. Вміст основної речовини за даними ВЕРХ становить 99,9%.

Відповідно рекомендаціям РМГ 55-2003 [1] атестація СЗ імідаклоприду проведена з використанням комбінації методів: хроматографічного (ВЕРХ), титриметричного і кріоскопічного. Можливість використання кріоскопічного та титриметричного методів дозволяє реалізувати простежність атестованої характеристики до одиниць СІ. Використання кількох методів атестації дозволяє можливу систематичну похибку кожного з методів перевести в розряд випадкових.

Для визначення масової частки основної речовини у матеріалі СЗ використовували метод потенціометричного титрування розчином хлорної кислоти в середовищі оцтової кислоти. Титрування виконували з використанням автоматичного титратора Titrino plus 848 (Metrohm) з потенціометричною індикацією крапки еквівалентності. Концентрацію титранту розчину хлорної кислоти в оцтовій кислоті встановлювали з використанням ГСО 1 розряду 2216-81 калію гідрофталату та ДСЗУ 023.14-2009 натрію гідрокарбонату.

Кріоскопічний метод, який застосовують при малому вмісті домішок (не більше 2–3%), дозволяє встановлювати сумарний вміст домішок неза-

лежно від їх природи. Для атестації матеріалу СЗ пестицидів в СКТБ ФХІ НАНУ була розроблена методика кріоскопічного вимірювання вмісту основної речовини в препаратах пестицидів та проведена оцінка її метрологічних характеристик [2, 3]. Методика використана для атестації матеріалу СЗ імідаклоприду, а також для оцінки його однорідності та стабільності.

За результатами атестації вміст основної речовини в матеріалі СЗ - $(99,68 \pm 0,49)\%$. Похибку атестації розраховували за рекомендаціями ISO Guide 35 [4]. За результатами досліджень підготований звіт та документація для метрологічної експертизи в Головному центрі Державної служби стандартних зразків. За результатами метрологічної експертизи стандартний зразок складу імідаклоприду внесений до реєстру засобів вимірювальної техніки (розділ Стандартні зразки) за номером ДСЗУ 043.6-2013.

1. РМГ 55-2003 (МИ 2574-2000). Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения.
2. Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П., Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2009, т.4, № 2, с.120–126.
3. Чугунов Б.М., Ковальчук Т.М., Антонович В.П., Малиновський Є.К., Укр. хим. журн., 2011, т.77, № 9, с.42–51.
4. ДСТУ-Н-ISO Guide 35:2006. Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи.

ТОВ «ЮНІЛАБ»



Високі технології для науки, промисловості та медицини!

Компанія «ЮНІЛАБ» на ринку лабораторного обладнання відома вже 14 років. Відмінними рисами діяльності компанії є сильна внутрішня динаміка розвитку, високий рівень професіоналізму персоналу, націленість на новаторство і нестандартні рішення задач клієнта, а також готовність вирішувати нагальні питання.

Що ми пропонуємо нашим замовникам:

- Поставку сучасного лабораторного, аналітичного обладнання, промислових аналізаторів від провідних світових виробників
- Проектування лабораторій відповідно з вітчизняними та міжнародними вимогами, підготовку дизайн-проекту, постачання і установку меблів від лідерів європейського виробництва
- Забезпечення мікробіологічними середовищами та витратними матеріалами
- Комплексне забезпечення наукових, випробувальних, промислових лабораторій всіх типів
- Оптимальне співвідношення ціна/якість
- Допомога кваліфікованих фахівців при підборі обладнання; постановці методик, що вимагають проведення консультацій
- Гарантійний ремонт обладнання
- Ремонт і модернізацію складного обладнання.

В даний час ми - партнери багатьох зарубіжних компаній, що дозволяє запропонувати різноманітний спектр продукції та підібрати необхідне рішення для вашої лабораторії або сформувані під «ключ» лабораторії будь-якого профілю:

- біотехнологічні;
- промислові;
- харчові;
- випробувальні;
- науково-дослідні.

«ЮНІЛАБ» є ексклюзивним партнером таких всесвітньо відомих виробників лабораторного обладнання як Metrohm AG, Systec, Haffmans, Rudolph, Research Analytical, OXOID - Thermo Scientific, Keofitt, Metrohm Autolab, Metrohm Applikon та інших.

Наші клієнти розуміють, що досягнення успіху це двосторонній процес. Компанія відноситься до клієнта, як бізнес-партнеру, тому що ми прагнемо до однієї мети - Достовірних результатів!!!

Нові підходи в рішенні проблем
контролю якості об'єктів
у медицині, фармації, екології,
промисловості тощо

Novel approaches in solving
the problems of quality control
of objects in medicine, pharmacy,
environment, industry, etc.

Усні доповіді

Oral Lectures

АТОМИЗАТОР ГРАФИТОВАЯ «ВТУЛКА-ФИЛЬТР» В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО- АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.Н.Захария, А.С. Журавлев, А.Н.Чеботарев,
М.В. Арабаджи, А.В.Добрынин

*Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
65029, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: A191047@i.ua*

Атомизатор «графитовая втулка-фильтр» (ГВФ), предложенный Д.А.Кацковым [1-3], представляется перспективным средством для решения многих задач аналитической химии.

Известно, что при использовании электротермических атомизаторов (ЭТА) с продольно нагреваемыми графитовыми трубчатыми печами, в отличие от печей с поперечным нагревом, приходится принимать во внимание более существенные помехи различного рода. Часть из них можно понизить, а в ряде случаев и устранить с помощью ГВФ. Однако в практике отечественных лабораторий указанное устройство практически не используется, что объясняется его недостаточной изученностью, в т.ч. при анализе объектов сложного химического состава.

В данной работе представлены результаты исследования по обоснованию операционных параметров ГВФ (Рис.1) и атомизатора «ГРАФИТ», а также выбору условий и установлению соответствующих аналитических характеристик ЭТА ААС определения Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, As, Se и Ni в некоторых промышленных, природных материалах и биологических жидкостях.

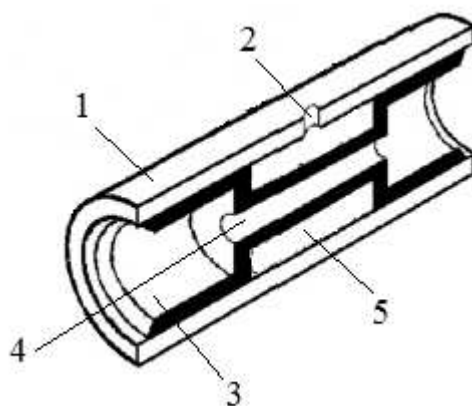


Рис. 1. Атомизатор графитовая «втулка-фильтр»: 1. графитовая печь с пиролитическим покрытием (l-28 мм, d-6 мм); 2. дозировочное отверстие; 3. графитовый фильтр (длина- 14 мм, внешний и внутренний диаметр центральной части - 4 и 2 мм, соответственно) 4. аналитическая зона, 5. дозировочная полость.

Рассмотрена физико-математическая модель нагрева продольно нагреваемой печи атомизатора «ГРАФИТ» с ГВФ [4], которая в отличие от предлагаемой ранее учитывает вклад теплопередачи от раскаленных стенок печи через слой защитного газа (аргона), заполняющего ее внутреннюю полость и ГВФ.

Изучены параметры указанной системы и установлены причины некоторых недостатков атомизаторов типа «ГРАФИТ», обуславливающие, в частности, их худшую, чем для печей с поперечным нагревом типа HGA, чувствительность ЭТ ААС определения различных элементов.

Оценено влияние некоторых минеральных, органических веществ и растворителей на величину атомного и неселективного поглощения света при испарении микроколичеств перечисленных выше элементов с поверхности печи, платформы Львова и ГВФ, в т.ч. в присутствии «универсального» Pd-Mg химического модификатора (ХМ). Показано, что использование ГВФ и Pd-Mg ХМ позволяет улучшить условия атомизации, практически полностью устранить неселективное поглощение света при анализе материалов с высоким содержанием органического вещества, а также в 2-3 раза повысить чувствительность ЭТААС определения Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, As, Se и Ni. При этом, присутствие в растворах аналита до 1,0-1,5 г·л⁻¹ различных солей: NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, KН₂PO₄, не оказывает статистически значимого влияния на интегральное значение абсорбционности их атомов.

В обоснованных и оптимизированных условиях программированного нагрева атомизатора «ГРАФИТ» и ГВФ нижняя граница определяемых концентраций Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Se, As, и Ni составила 0.7; 0.5; 0.1; 1.5; 0.1; 2.5; 2.0 и 2.5 мкг·л⁻¹, соответственно.

В результате предлагается комплекс достаточно простых и надежных методик прямого ЭТ ААС определения указанных элементов на уровне 0,1-0,2 их предельно допустимых концентраций (ПДК) в природных, минеральных водах [5], молочных продуктах, растительных маслах и жирах [6], алкогольных и безалкогольных напитках [7], биологических жидкостях (кровь, моча), а также в бензине и газойле. В любом случае величина относительного стандартного отклонения (S_r) не превышает 12% отн., а время одного элементо-определения 15 мин.

1. *Provisional patent* Republic of South Africa No. 93/4657, 29.6.1993.
2. Katskov D.A., Schwarzer R., Marais P.J.J.G., J. Anal. At. Spectrosc. 1994, 9, P. 431–436.
3. D.A.Katskov D.A., McCrindle R.I., Schwarzer R., Marais P.J.J.G., Spectrochim. Acta B: 1995, V.50, №13, P. 1543–1555.
4. Захария А.Н., Журавлёв А.С., Калинчук В.В., Черненко А.С., Чеботарёв А.Н., Методы и объекты химического анализа, 2014, Т.9, № 1, С. 39-49.
5. Захария А.Н., Колпак Р.Н., Полищук А.А., Чеботарёв А.Н., Методы и объекты химического анализа, 2011, Т.6, №2, С. 80-87.
6. Захария А.Н., Журавлёв А.С., Чеботарёв А.Н., Колпак Р.Н., Полищук А.А., Укр. хим. журнал, 2011, Т.77, №11, С. 50-54.
7. Захария А.Н., Журавлёв А.С., Чеботарев А.Н., Арабаджи М.В., Журн. прикл. спектр., 2012, Т.79, №6, С. 954 -958.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ІОННИХ АСОЦІАТИВ ТА СКЛАДНИХ СУЛЬФІДІВ: ШЛЯХИ КЕРУВАННЯ ХІМІКО-АНАЛІТИЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Ж. Кормош

*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025, Луцьк, вул. Волі, 13; e-mail: zholt-1971@yandex.ru*

Обґрунтовано та експериментально доказано можливість використання іонних асоціатів (ІА) основних катіонних барвників та складних сульфідів місфітної структури як ефективних електроактивних речовин потенціометричних сенсорів для визначення біологічно активних речовин.

Досліджено та оптимізовано умови утворення ІА основних барвників із біологічно активними речовинами аніонної природи; досліджено їх умови утворення та екстракції; встановлено, що вони можуть бути ефективними аналітичними формами для їх екстракційно-фотометричного визначення. Виділені у твердому вигляді ІА досліджені методами ІЧ-спектроскопії, диференційно-термічного та термогравіметричного аналізу. На основі чого встановлено іонно-асоціативний характер їх. Показано, що термічні властивості ІА полігалогенід-іонів пов'язані з їх константами утворення.

Методом високотемпературного ампульного синтезу одержані складні халькогеніди місфітної природи, встановлено їх область гомогенності та кристалічну структуру.

На основі одержаних ІА та складних сульфідів були розроблені пластифіковані ПВХ-мембранні, пастові та твердо контактні іон-чутливі електроди. Оптимізовано їх склад та конструкцію.

Встановлено кореляцію між нижньою межею виявлення полігалогенід-чутливих сенсорів та температурою першого термoeфекту їх термодеструкції.

Для покращення хіміко-аналітичних характеристик пластифікованих мембран запропоновано використання N,N,N,N-тетраметилетилендіаміну та N,N-диетиланіліну як модифікуючих добавок.

Запропоновано та показано ефективність двошарових “сендвіч” мембран для регулювання хіміко-аналітичних властивостей сенсорів.

Встановлено, що електроаналітичні характеристики мембран на основі ІА залежать від ступеня делокалізації заряду та величини питомого заряду в молекулах катіонів барвників та їх гідрофобності. За ефективністю досліджені барвники можна розмістити в ряд: БЗ $\approx$ КФ $\approx$ МФ > АФ $\approx$ Р6Ж $\approx$ БРС > МЗ > ФН > АА > ТГ $\approx$ МГ > НЧ.

Показано зв'язок між енергією гідратації аніонів та потенціометричним коефіцієнтом селективності аніон-чутливих сенсорів. Встановлено, що нижня межа виявлення сенсорів на основі місфітних халькогенідів залежить від ізотропного параметру теплового коливання атомів Сульфору у кристалічній ґратці відповідної сполуки.

На основі досліджених сполук, матеріалів та систем розроблені ефективні, прості у виконанні та надійні методики визначення цілої низки біологічно активних речовин, які володіють задовільними метрологічними характеристиками.

КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЛЬНА ЗДАТНІСТЬ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН ПРИРОДНИХ ВОД ТА ЇХНІХ РІЗНИХ ФРАКЦІЙ ЩОДО ІОНІВ МЕТАЛІВ

П.М. Линник¹, В.А. Жежеря¹, Р.П. Линник²

¹Інститут гідробіології НАН України,
04210, Київ, проспект Героїв Сталінграду, 12; e-mail: peter-linnik@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua

Гумусові речовини (ГР) – найпоширеніша група природних органічних сполук, яка досягає 50–80% у загальному балансі розчинених органічних речовин (РОР) поверхневих вод [1]. У складі ГР знаходяться фульвокислоти (ФК) та гумінові кислоти (ГК), співвідношення між якими становить, зазвичай, як 10:1, а у висококольорових водах – як 5:1. ГР істотно впливають на органолептичні властивості води, погіршуючи їх, створюють низку перешкод у процесі отримання питної води необхідної якості, прискорюють корозію металів, змінюють стан карбонатної системи, іонні й фазові рівноваги у водоймах, визначають значною мірою шляхи міграції та міграційні форми металів тощо. Підвищений вміст ГР негативно впливає на фотосинтез та стан кисневого режиму водних об'єктів, погіршуючи його. Завдяки карбоксильним, фенолгідроксильним та аміногрупам у структурі ГР ці природні органічні кислоти утворюють з іонами металів міцні комплексні сполуки і таким чином визначають їхню хімічну й біологічну активність, яка суттєво знижується. Це призводить до зниження токсичності так званих “вільних” (гідратованих) іонів або аквакомплексів металів як найтоксичнішої їхньої форми [2].

У поверхневих водах України концентрація ГР змінюється у широких межах залежно від джерел їхнього формування та надходження (рис. 1) [3].

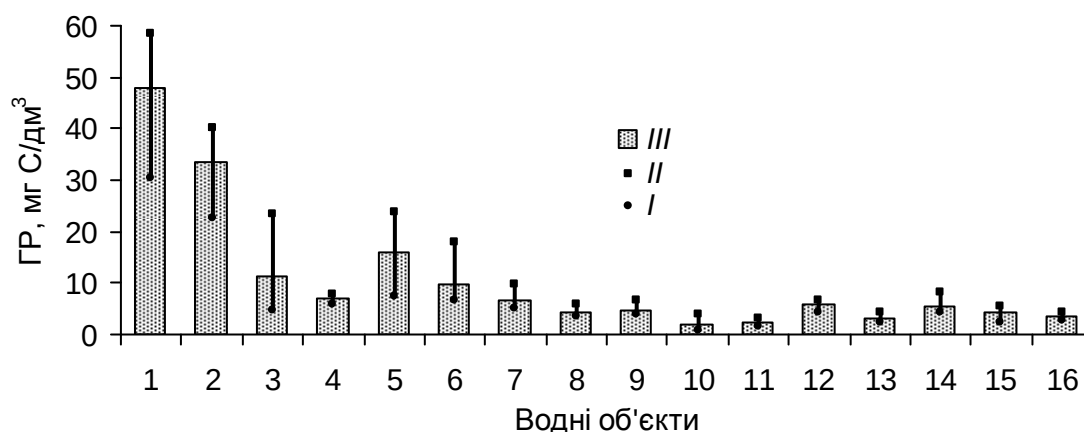


Рис. 1. Граничні (I, II) та середні (III) величини концентрації ГР у поверхневих водних об'єктах України: 1, 2 – річки Ствига, Прип'ять, 3, 4 – озера Люцимир, Велике Чорне, 5 – Київське водосховище, 6 – Канівське водосховище (верхня ділянка), 7–10 – річки Десна, Південний Буг, Рось, Серет, 11 – Тернопільське водосховище, 12 – верхній Китаївський став (м. Київ), 13 – оз. Тельбін (м. Київ), 14 – Каховське водосховище, 15 – Кілійська дельта Дунаю, 16 – Сасицьке водосховище.

Домінування ГР у поверхневих водах України істотним чином впливає на стан та міграцію металів, більшу частину яких у розчиненому стані виявлено у складі комплексних сполук з цими органічними лігандами. У дніпровських водосховищах частка металів у таких комплексах становить від 40,0 до 80,0% загального вмісту розчинних форм, у тому числі Fe(III) – 55,6–71,5%, Al(III) – 60,5–68,0, Cu(II) – 54,5–66,7, Zn(II) – 39,5–72,0, Pb(II) – 58,0–76,5, Cr(III, VI) – 43,6–58,0, Cd(II) – 54,5–79,5, Co(II) – 51,8–72,5% [4]. Переважають фульватні комплекси металів, оскільки саме ФК превалюють серед ГР (80,5–94,8%). Частка фульватних комплексів Al(III) становить у середньому 61,5%, Fe(III) – 68,0 і Cu(II) – 74,5% їхнього загального вмісту у складі ГР. Однак ГК характеризуються більшою зв'язувальною здатністю щодо іонів металів, ніж ФК. Так, 1 мг ГК зв'язує в комплекси Al(III), Fe(III) і Cu(II) відповідно в 1,2–11,8, 1,7–5,0 й 1,1–10,7 рази більше, ніж 1 мг ФК.

ГР природних поверхневих вод – це високомолекулярні сполуки з широким діапазоном молекулярної маси (рис. 2). Серед них домінує фракція речовин з молекулярною масою 5,0–20,0 кДа (41,0–58,4%). Тому слід було очікувати, що саме зазначена фракція ГР відіграє визначальну роль у зв'язуванні іонів металів у комплекси. Однак це припущення не підтвердилося. За результатами гель-хроматографічних досліджень з'ясувалося, що частка таких металів, як Al(III), Fe(III) і Cu(II), зв'язаних цією фракцією ГР, становила у середньому лише 23,5–37,5% загальної їхньої концентрації у складі не фракціонованих ГР.

З метою об'єктивної оцінки комплексоутворювальної здатності різних за молекулярною масою фракцій ГР (> 20,0, 20,0–5,0, 5,0–1,0 і < 1,0 кДа) проведено відповідні розрахунки. Вони базуються на оцінці зв'язувальної здатності 1 мг ГР у кожній з фракцій, оскільки за своєю масою вони істотно відрізняються. Найменша комплексоутворювальна здатність характерна для фракції ГР з молекулярною масою 20,0–5,0 кДа, хоча за масою частка цієї фракції, зазвичай, найбільша. Граничні величини середнього вмісту металів Al(III), Fe(III) і Cu(II) у складі зазначеної фракції становили відповідно 0,1–3,0, 0,3–4,3 і 0,3–2,4 мкг/мг ГР. Найбільша комплексоутворювальна здатність властива

фракції ГР з молекулярною масою < 1,0 кДа, незважаючи на те, що її частка значно нижча (в середньому 18,0–28,5%). Відповідні величини для Al(III), Fe(III) і Cu(II) складають 0,3–5,3, 1,8–20,1 і 1,2–6,3 мкг/мг ГВ.

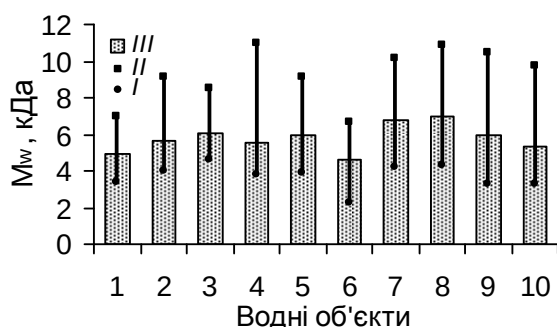


Рис. 2. Граничні (I, II) та середні (III) величини середньомасової молекулярної маси (M_w) ГР: 1, 2 – озера Люцимир та Чорне Велике, 3–7 – річки Десна, Рось, Південний Буг, Серет, Гірський Тікич, 8, 9 – водосховища Канівське й Тернопільське, 10 – середній Китаївський став (м. Київ).

1. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter* / Edited by Stuart E.G. Findlay, Robert L. Sinsabaugh, San Diego: Academic Press, 2003, 512 p.

2. Линник П.Н., Щербань Э.П., Экологическая химия, 1999, 8 (3), С. 168–176.

3. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A., Russ. J. Gen. Chem., 2013, 83 (13), P. 2715–2730.

4. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И., Методы и объекты химического анализа, 2007, 2 (2), С. 130–145.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРИТ-ІОНІВ

О.С. Ткаченко, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холін

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
61022, Харків, майдан Свободи, 4; e-mail: Oleg-Tkachenko@i.ua*

Вольтамперометрія – один із методів електрохімічного аналізу, який успішно конкурує з різними видами спектроскопічних (атомна абсорбція, спектрофотометрія) та хроматографічними (ВЕРХ) методами в сучасному кількісному аналізі завдяки простоті, експресності та економічності. Додавання до складу графітового робочого електроду спеціально створених орґано-кремнеземних матеріалів суттєво збільшує чутливість та селективність електроду та значно розширює діапазон досліджуваних концентрацій.

Завищена концентрація нітрит-іонів у питній воді приводить до захворювання метгемоглобінемією, яке згодом викликає ціаноз та асфіксію у споживачів даної води. Тому своєчасне виявлення та моніторинг вмісту нітрит-іонів у водних ресурсах є важливим завданням контролю якості питної води.

У доповіді представлені результати електрохімічного визначення нітрит-іонів у воді методом диференціально-імпульсної вольтамперометрії. Робочі електроди виготовляли змішуванням та пресуванням в таблетки рівних за масою порцій порошкоподібного графіту та орґано-кремнеземних матеріалів – ормосилів з іммобілізованими комплексами Cu(II) та аліфатичних амінів або кремнеземів із ковалентно закріпленими орґанічними нітрогеновмісними гетероциклічними катіонами, протиіонами яких виступають хлорид-іони.

Отримані таблетки витримували в парафіні при 353K під вакуумом, потім обробляли шліфувальним папером і закріплювали на кінці скляної трубки. Електрохімічний контакт здійснювався за допомогою мідного дроту, який розміщувався всередині скляної трубки і з'єднувався з таблеткою через графітовий порошок. Електрохімічні вимірювання проводили при кімнатній температурі в 1М розчині KCl з використанням трьохелектродної схеми: робочого електроду, допоміжного електроду (платиновий дріт) та електроду порівняння (хлорсрібний електрод).

Розроблено процедуру можна визначення нітрит-іонів у питній воді із використанням виготовлених електродів та отримано метрологічні характеристики цих процедур визначення. Також встановлено, що стократні надлишки катіонів (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) та аніонів (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) не впливають на положення та інтенсивність піку окиснення нітрит-іонів. Межа визначення нітрит-іонів складає 1 мкмоль/л, діапазон досліджуваних концентрацій – 1 мкмоль/л – 2 ммоль/л.

Для перевірки практичного застосування виготовлених електродів оцінили вміст нітрит-іонів у різних водних джерелах. Незалежно вміст нітрит-іонів визначали за відомим методом Грісса. Отримані результати підтвердили придатність виготовлених електродів як електрохімічних сенсорів для визначення нітрит-іонів.

СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ В МОНІТОРИНГУ ДОВКІЛЛЯ

С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева, С.В. Делеган-Кокайко, О.І. Симканич

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: ssukharev@ukr.net*

Серед критеріїв моніторингу стану об'єктів довкілля важливу роль відіграють важкі метали (ВМ) та радіонукліди (НР), адже внаслідок міграційних процесів і можливої біокумуляції, вивчення їх поширення і розподілу в об'єктах навколишнього природного середовища є завжди актуальним. Особливої уваги визначенню цих інгредієнтів приділяють при проведенні фоновому моніторингу, адже це дозволяє врахувати геохімічні та геологічні умови територій при встановленні нормативів стану об'єктів довкілля, що сприяє підвищенню ефективності екологічного менеджменту.

Серед методів визначення ВМ і НР широко використовуються спектроскопічні методи, які у поєднанні з методами концентрування дозволяють визначати ці інгредієнти на рівні фонових концентрацій. В той же час, покращення метрологічних характеристик спектроскопічних методів аналізу залишається важливим аналітичним завданням, що може бути вирішено пошуком нових аналітичних форм для визначення ВМ, нових підходів щодо їх концентрування, а також підвищення ефективності визначення НР гамма-спектроскопічними методами.

В даній роботі представлено результати фоновому моніторингу проведеного в межах трилатерального (польсько-словацько-українського) міжнародного біосферного резервату «Східні Карпати» протягом 2012-2014 років. Дослідження направлене на вивчення розподілу та міграції ВМ і НР у водах малих річок і їх донних відкладах, ґрунтових горизонтах, в системі «ґрунт-рослина» у межах буково-смерекових пралісів, тощо. Для визначення ВМ використані методи твердофазної спектрофотометрії з використанням полімерних дитіопохідних 1,2,4-триазолів (природні води), а також електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія з використанням хімічних модифікаторів на основі ацилгідрозонів пірвиноградної кислоти (природні води у поєднанні з сорбційним концентруванням, донні відклади малих річок, ґрунтові горизонти, рослини). Показано перспективність використання спектроскопічних методів аналізу при проведенні фоновому моніторингу стану об'єктів довкілля, підтверджено достовірність результатів дослідження. Для визначення НР використана низькофонова гамма-спектрометрія. Встановлено оптимальні параметри визначення НР, а достовірність результатів досліджень доведена на прикладі визначення у гумусовому ґрунтовому горизонті К-40 (з перерахунком на загальний Калій), а також визначенні валового вмісту Калію методами полум'яної спектрофотометрії. Для ідентифікації ґрунтів окремих ділянок досліджуваної заповідної території запропоновано використання питомої активності радіологічних міток рядів U-238 та Th-232.

Встановлені закономірності розподілу ВМ і НР у межах досліджуваної заповідної території дозволили обґрунтовувати особливості міграційних процесів, провести паспортизацію та картографування даних територій.

ВИЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ КАНЦЕРОГЕНІВ У ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ ЗА ДОПОМОГОЮ СУЧАСНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

О.А. Сушко, О.М. Білаш, М.М. Рожицький

*Харківський національний університет радіоелектроніки,
61166, Харків, пр. Леніна, 14, e-mail: rzh@kture.kharkov.ua*

Перелік контрольованих пріоритетних забруднюючих довкілля речовин засновується на їх поширенні, хімічній стійкості, токсичності, канцерогенних та міграційних властивостях, здатності наносити збитки екосистемам. До таких речовин відносяться поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ). Згідно Європейським стандартам питної води загальна концентрація суміші ПАВ не повинна перевищувати 0,2 мкг/л. З представників, що входять до списку пріоритетних поширених ПАВ, 3,4-бензпірен (3,4-БП) володіє найбільшою канцерогенною активністю, його можна порівняти лише з 1,2-дибензантраценом, але останній не має широкого поширення. Тому 3,4-БП як токсичний канцероген був обраний в якості індикатора групи ПАВ, і в більшості досліджень визначається лише він один. Суттєві недоліки відомих методів визначення ПАВ спонукають до створення нових методів та засобів з використанням новітніх технологій та матеріалів. Перспективними у даному аспекті є наноматеріали, такі як напівпровідникові квантові точки (КТ), оптичні властивості яких перевершують органічні люмінофори завдяки стабільності, безпечності (у разі використання полімерного покриття), специфічності та можливості регулювання максимумів спектрів, варіюючи розмірами та складом КТ.

Запропоноване в роботі використання напівпровідникових КТ як детекторних елементів для визначення 3,4-БП полягає в нанесенні їх мономолекулярного шару на робочий ІТО електрод нанофотонного сенсора методом spin-coating. Після введення водного зразка в нанофотонний сенсор, що складається з оптично прозорої комірки та двох електродів – модифікованого КТ робочого та допоміжного, проводиться електроліз. На робочий електрод подається позитивний потенціал, на допоміжний – негативний потенціал. Таким чином, КТ нанесені на робочий електрод переходять з основного стану у катіон-радикал $КТ^+$, а 3,4-БП при його наявності в пробі переходить у стан аніон-радикалу $3,4-БП^-$, що змушує його іони рухатись до протилежно заряджених, закріплених на робочому електроді, $КТ^+$. Коли $3,4-БП^-$ наближаються на відповідну відстань до $КТ^+$ між ними відбувається взаємодія у вигляді міжмолекулярного переходу неспареного електрона з молекулярної орбіталі LUMO $3,4-БП^-$ у зону провідності $КТ^+$. Але цей перехід можливий лише за умови, коли ширина забороненої зони КТ (E_g) буде меншою, або рівною за різницею між енергіями молекулярних орбіталей НОМО та LUMO. Після міжмолекулярного переносу електрона короткий проміжок часу КТ знаходиться у збудженому стані, далі здійснюється міжзонний перехід, при якому електрон з зони провідності КТ переходить у валентну зону з випромінюванням кванта світла, який є аналітичним сигналом. Кількість зареєстрованих

квантів світла за певний час є мірою вмісту аналіта у зразку. Енергію забороненої зони сферичної напівпровідникової КТ E_g в залежності від її радіусу r можна розрахувати, використовуючи спектри поглинання або за формулою:

$$E_g = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0,124e^3}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right)^{-1},$$

де E_g^{bulk} – ширина забороненої зони об'ємного напівпровідника того ж типу, що й КТ; m_e^* , m_h^* – ефективна маса електрона та дірки відповідно; ϵ_0 та ϵ – діелектрична проникність вакууму та наночастки відповідно; m_0 , e – маса та заряд електрона.

Оцінити енергетичні параметри молекули 3,4-БП можна використовуючи неемпіричні та напівемпіричні методи комп'ютерного квантово-хімічного моделювання. Використовуючи напівемпіричний метод PM3, розраховано $E_{HOMO-LUMO}$, що складає для основного стану 3,4-БП 7,875 еВ, а для його аніон-радикалу 5,95 еВ, з цього слідує, що ширина забороненої зони КТ повинна бути менша за ці значення.

На основі проведених розрахунків та методу реєстрації оптичного сигналу з використанням фотоелектронного помножувача Hamamatsu H5784-20 з максимумом чутливості 630 нм запропоновано використання напівпровідникових КТ типу CdSe/ZnS/TOPO з діаметром 5,5 нм, максимум флуоресценції яких співпадає з максимальною чутливістю реєстратора.

Для підвищення селективності методу у випадку багатокомпонентних домішок у пробі, до складу яких входить аналіт 3,4-БП, паралельно слід проводити електрохімічний аналіз. Електрохімічні та електрохемілюмінесцентні дослідження модельної системи 3,4-БП-КТ у водному середовищі та побудований градувальний графік даної системи зображені на рис. 1 а, б.

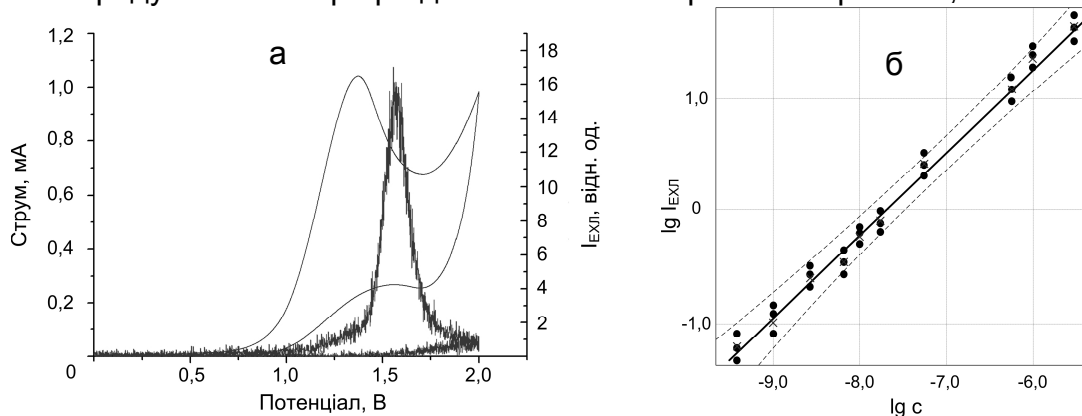


Рис. 1. Електрохімічні та електрохемілюмінесцентні дослідження підкладки ІТО з нанесеним КТ CdSe/ZnS/TOPO 50 мкл та 10^{-6} М 3,4-БП у водному середовищі, фон 0,1 М NaClO₄ + 13 мл трипропіламіну (а), градувальний графік для визначення 3,4-БП у водному середовищі: I_{ECL} – інтенсивність електрохемілюмінесценції, c – концентрація 3,4-БП

Нанопотонний метод визначення 3,4-БП на базі використання КТ як детекторних елементів володіє низькою межею визначення ($\sim$ нМ), високою селективністю та експресністю, що робить його перспективним для використання в аналітиці, санітарному та екологічному аналізі, моніторингу водних об'єктів довкілля тощо.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНЕ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ У ВОЛОССІ ДІТЕЙ

О.І. Юрченко, Н.П. Титова, Г.В. Король, Т.В. Черножук, М.О. Добріян

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, пл. Свободи, 4, e-mail: Yurchenko@univer.kharkov.ua*

Негативна екологічна ситуація сучасного індустріального міста суттєво впливає на внутрішнє мікросередовище дитини, змінюючи мікроелементний склад організму. Особливе значення має накопичення в організмі дитини Кадмію та Плюмбуму. У таких умовах ускладнюються обмінні процеси, що в подальшому призводить до формування хронічної патології. Гранично допустимі концентрації токсичних металів у волоссі людини: Плюмбум – 0,06 - 0,5 мг/кг, Кадмій – 0,07 – 0,3 мг/кг.

Розробка універсальної методики кількісного визначення Кадмію та Плюмбуму у волоссі людини за допомогою атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектрометрії дає змогу швидко й якісно проводити аналіз біологічних матеріалів. Велику роль відіграє пробопідготовка біологічних зразків. Необхідні стадії – очистка та сушка. Для очищення поверхні зразків від усіх видів забруднень зі збереженням цілісності поверхневих шарів проб використовується дія ультразвуку невеликої інтенсивності. Показано доцільність інтенсифікації етапу сушки біомедичних проб за рахунок впливу мікрохвильового та ультразвукового випромінювання. Сумісна дія окислювачів різної природи та фізичних полів значно прискорює повне руйнування органічної матриці проб.

В даній роботі проведена пробопідготовка проб волосся з використанням кислотного розкладання, мікрохвильової та ультразвукової дії. Методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектрометрії визначення вмісту Плюмбуму та Кадмію показано, що найбільш повне вилучення аналітів досягається при ультразвуковій дії з добавками Тритон Х-100 на аналізовані проби. Проведено співставлення результатів, отриманих двома незалежними методами. Показано, що різниця у відхиленнях величин незначна та оправдана випадковим розкидом.

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ НОВИХ АЗОЛІДОНІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЇХ В АНАЛІЗІ

Л.В. Лозинська, О.С. Тимошук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; e-mail: L_lozynska@ukr.net*

Серед великої кількості органічних реагентів становлять інтерес представники класу азолідонів. Завдяки своїй хімічній структурі вони володіють комплексоутворюючими і окисно-відновними властивостями, а тому можуть застосовуватись для кількісного визначення різних металів.

Ми дослідили спектрофотометричні характеристики уперше синтезованих нових органічних реагентів класу азолідонів – 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО), 4-[(4-іміно-2-оксо-1,3-тіазолідин-5-іл)діазеніл]бензинсульфокислоти (ІТДБК) і 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)гідразино]-бензенсульфонат натрію (ПГБС). Дослідили взаємодію цих реагентів з іонами Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) та Ru(IV).

Як показали результати експерименту ПГБС не утворює фотометрично-активних комплексів з іонами платинових металів. ГІТО взаємодіє із вище переліченими платиноїдами в слабокислому середовищі при pH 5,0 в присутності ацетатного буферу. ІТДБК утворює фотометричноактивний комплекс лише з іонами Pd(II) у слаболужному середовищі при pH 8,0 на фоні натрій тетрабурату.

При взаємодії платиноїдів з ГІТО та ІТДБК спостерігається утворення плеча зміщеного батохромно відносно реагентів. Саме ці ділянки були використані для досліджень взаємодії платинових металів з азолідонами та для кількісного визначення Pd(II), Pt(IV), Ir(IV), Rh(III), Ru(IV) (350 нм для ГІТО та 438 нм для ІТДБК). Комплекс Pd(II) з ІТДБК утворюється при кімнатній температурі миттєво. Забарвлені комплексні сполуки платиноїдів з ГІТО отримували після 10–60 хв нагрівання сумішей компонентів на киплячій водяній бані залежно від металу. Співвідношення компонентів у досліджуваних системах встановлювали методом насичення та ізомольарних серій: Pd(II):ГІТО=1:1; Pt(IV):ГІТО=1:1; Rh(III):ГІТО=1:1; Ir(IV):ГІТО=1:1; Pd(II):ІТДБК=1:2. Ефективні молярні коефіцієнти світлопоглинання сполук становлять $\sim 5,0 \cdot 10^3$ – $7,5 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Величини аналітичних сигналів при фотометричному визначенні платинових металів лінійно залежать від концентрації металу в розчині, а саме при використанні ГІТО вміст паладію 0,6–6,4 мкг/мл ($C_{\min}=0,2$ мкг/мл); платини – 1,4–15,6 мкг/мл ($C_{\min}=0,5$ мкг/мл); іридію – 1,3–11,5 мкг/мл ($C_{\min}=0,5$ мкг/мл); родію – 0,4–4,1 мкг/мл ($C_{\min}=0,13$ мкг/мл); рутенію – 0,5–6,1 мкг/мл ($C_{\min}=0,2$ мкг/мл); із ІТДБК вміст паладію – 0,2–2,2 мкг/мл ($C_{\min}=0,07$ мкг/мл).

Методика визначення Pd(II) з ІТДБК характеризується дуже високою селективністю відносно платиноїдів, а при використанні ГІТО заважаючий вплив сторонніх елементів вдається усунути використовуючи маскуючі агенти, такі як ЕДТА, цитрат, фосфат та інші.

На основі розроблених методик було визначено вміст платиноїдів у складних об'єктах: резисторі, інтерметалідах, каталізаторі.

СПІВОСАДЖЕННЯ ПРИ ОЧИЩЕННІ СОКУ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦІЮ

В.М. Логвін¹, А.С. Мартинюк¹

¹Національний університет харчових технологій,
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 68, e-mail: info@nuft.edu.ua

У природі не існує чистої речовини, у її складі обов'язково присутні різноманітні домішки. На багатьох промислових виробництвах використовують різні осаджуючі речовини для відокремлення мікрокомпонента від макрокомпонента. У більшості випадків визначуваний компонент відокремлюють у формі осаду.

Перехід в осад сторонніх компонентів, які самі собою в таких умовах не осаджуються, називається співосадженням. Співосадження розчинних речовин – дуже поширене явище. Характерною його ознакою є те, що в більшості випадків воно спостерігається тільки під час утворення осаду.

Співосадження має велике значення для аналітичної хімії. Це явище негативно впливає на повноту розділення і визначення елементів.

За основними характерними рисами процесів явища співосадження поділяють на три головні типи:

Адсорбція речовини на поверхні осаду. Цей тип співосадження характеризується тим, що захоплена речовина перебуває на поверхні. А адсорбовані компоненти тримаються дуже міцно, іноді навіть не відмиваються водою. Особливістю цього типу співосадження є те, що при цьому можливий іонний обмін.

Оклюзія. Це такий тип співосадження, коли захоплена речовина міститься в середині кристалів основного осаду. Захоплений осадом компонент важко вилучити.

Післяосадження. Цей тип співосадження відзначається тим, що осад забруднюється сторонніми речовинами не під час формування, а тоді коли осад уже утворився.

У цукровому виробництві також має місце співосадження. У сокоочисному відділенні для вилучення несахарозних речовин із дифузійного соку використовують вапняне молоко і карбонізаційний газ. При введенні у вапнований сік карбонізаційного газу через певний період часу утворюються мікрозародки CaCO_3 , які в подальшому зростають і адсорбують своєю поверхнею несахарозні речовини, які негативно впливають на якість білого цукру.

Свої адсорбційні властивості карбонат кальцію виявляє лише під час зростання кристалів CaCO_3 і це використовується в бурякоцукровому виробництві.

Очищення відбувається внаслідок адсорбції несахарозних речовин, як сказано в технології цукру, на поверхні твердої фази. Якщо очищення має місце лише під час росту, то несахарозні речовини повинні знаходитися в середині кристалів карбонату кальцію.

Тому мета даної роботи – підтвердити, що основна частина несахарозних речовин знаходиться в середині кристалів CaCO_3 , які адсорбуються карбонатом кальцію під час карбонізації.

Дослідження проводилися на модельному розчині (75 г цукру + 25 см³ розчину меланоїдинів + доводимо дист. водою до мітки у 0,5 л колбі), для приготування якого у якості несахарозних речовин використовували забарвлені речовини (меланоїдини). Відібравши 100 см³ модельного розчину визначили на спектрофотометрі забарвлені речовини. Підігрівши розчин до температури 90 °С додаємо 5% CaO до маси розчину і далі проводимо карбонізацію, тобто проходить адсорбція забарвлених речовин CaCO_3 . Решту дослідів проводимо із осадом, який утворився, для цього відкарбонізований розчин фільтруємо під вакуумом.

Для розмивання кристалів CaCO_3 , з метою вивільнення забарвлених речовин із кристалів у розчин, використовували соляну кислоту. Витрати кислоти на розмивання усієї твердої фази розраховували відповідно до кількості утвореного CaCO_3 .

До осаду додавали не велику кількість води (~150 см³), ретельно перемішавши. Для розмивання загальної кількості утвореного CaCO_3 вносили по краплинах кислоту та додавали воду до вихідного об'єму 400 см³. Під час додавання кислоти розчин ретельно перемішували. У фільтраті визначали показники забарвленості. Отримані результати наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Забарвлені речовини при розмиванні твердої фази карбонату кальцію

Розчини	Показники				
	CP, %	pH	Забарв. речов., ICUMSA	Лужн., % CaO	Солі Ca^{2+} , % CaO
Вихідний розчин	14,6	6,2	1525,81	-	-
I карбонізація	15,0	10,5	276,4	0,05	0,074
II карбонізація	15,7	10,2	221,5	0,02	0,063
Розмивання тв. фази CaCO_3	13,2	5,8	2589,0	-	-

Висновок. Отримані результати підтверджують, що несахарозні речовини знаходяться в середині кристалів CaCO_3 . У цукровому виробництві важливу роль відіграє, як адсорбція на поверхні зростаючих частинок так і співосадження, тому потрібно сприяти більш повному вилученню несахарозних речовин шляхом досконалого вивчення механізму адсорбції.

Жаровский Ф.Г., Пилипенко А. Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. – 2 е. изд. пер. и доп. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1982. – 544 с. – Укр.

Пилипенко А.Т., Починок В.Я., Середа И.П., Шевченко Ф.Д. Справочник по элементарной химии. – Киев: Наукова думка, 1985. – 560 с.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ІОННИХ АСОЦІАТІВ ПОХІДНИХ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З КАТІОННИМИ ОСНОВНИМИ БАРВНИКАМИ

К. С. Журба, Ж. О. Кормош

*Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
43000, Луцьк, просп. Волі, 13; e-mail: katya_babats@mail.ru*

Органічні сполуки, похідні оцтової кислоти, володіють надзвичайно широким спектром біологічної активності що обумовлює їхнє широке застосування в медицині, косметології, агрохімії та інших галузях народного господарства. Серед так речовин є фітогормони (індол-3-оцтова (ІОК) та 1-нафтілоцтова (НОК) кислоти), гербіциди (2,4-дихлор-, 4-хлорфеноксіоцтова кислоти (2,4-Д, 4-Х) та їх похідні) та ін. Інтенсивне використання таких речовин вимагає наявності експресних та надійних методів та методик їх контролю у різноманітних об'єктах.

Серед аналітичних методів та систем безперечними лідерами щодо експресності є потенціометричні сенсори (ІСЕ), робочими елементами яких можуть бути мембрани на основі іонних асоціатів основних катіонних барвників.

Нами вперше показано, що ІОК, НОК, 2,4-Д та 4-Х здатні утворювати з основними барвниками іонні асоціати, які можуть бути використані як електроактивні речовини (ЕАР) для виготовлення пластифікованих мембранних потенціометричних сенсорів. Встановлено, що як ЕАР придатні ІА поліметинових (астрофлосин (АФ)), трифенілметанових (кристалічний фіолетовий (КФ), метиловий фіолетовий (МФ), фуксин основний (ФО), малахітовий зелений (МЗ)), ксантенових (родамін 6Ж (Р6Ж), родамін С (РС), бутилродамін С (БРС)), диарилметанових (аурамін (Аур) барвників. Вивчено вплив природи та вмісту пластифікатора (дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), диетилфталат (ДЕФ), динонілфталатом (ДНФ), дибутилсебацинат (ДБС) та трикрезилфосфат (ТКФ) у мембрані.

Встановлено, що: оптимальний вміст ЕАР в мембрані становить 3-5 %; пластифікатора – 65-75 %, а у випадку іонного асоціату індоліл-3-оцтової кислоти з БРС – 35 % від загальної маси мембрани.

Ключовим чинником, що визначає можливість надійного застосування іон-чутливих електродів є задовільний діапазон лінійності та крутизна електродної функції, селективність до визначуваного іона в присутності інших супутніх інгредієнтів. Вивчення впливу кожного із компонентів цієї системи має важливе значення.

Відсутність відомостей у літературі про ІСЕ для визначення ІОК, НОК, 2,4-Д та 4-Х є не випадковим. Встановлено, що для створення таких ІСЕ із задовільними електроаналітичними характеристиками необхідно вводити до складу мембрани модифікуючу добавку (N,N,N,N-тетраметилетилендіамін чи диетиланілін).

Розроблені потенціометричні сенсори з оптимізованими мембранами можна використовувати для експресного визначення ІОК, НОК, 2,4-Д та 4-Х у різних об'єктах.

Стендові доповіді
та заочна участь

Poster Presentations

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ КУПРУМУ, НІКЕЛЮ, ПЛЮМБУ ТА ЦИНКУ ОКСИХІНОЛІНОМ У ФАЗУ TRITON X-114

Г.О. Панкова, С.О. Лелюшок

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: ann.ua2013@gmail.com*

Одним із методів концентрування та розділення, який інтенсивно розвивається на сьогодні є метод міцелярної екстракції (МЕ) мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних (НПАР) при температурі помутніння. Міцелярна екстракція в аналізі реалізується в 3-х напрямках: для концентрування іонів металів та органічних токсикантів, для очистки та виділення біологічних об'єктів. Перспективність застосування МЕ в аналізі обумовлюється досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, здатністю екстрагувати субстрати різної гідрофобності, здатністю вилучати заряджені форми субстратів, легкість сполучення з різними фізичними та фізико-хімічними методами аналізу.

Кількісні параметри екстракції внутрішньо-комплексних сполук залежать як від гідрофобності ліганду, так і самого комплексу. Підвищення гідрофобності ліганду підвищує ефективність міцелярно-екстракційного вилучення металокомплексу. Для екстракційного концентрування купруму, нікелю, плюмбуму та цинку у літературі запропонована велика кількість органічних аналітичних реагентів. Застосування математичної моделі, що описує зв'язок гідрофобності ліганду з ефективністю міцелярної екстракції металокомплексу показало, що 8-оксихінолін відповідає основним критеріям для вибору ліганду в міцелярно-екстракційній системі. Крім того, реагент забезпечує комплексоутворення з купрумом, нікелем, плюмбумом та цинком, що дає передумови для групового міцелярно-екстракційного концентрування цих металів.

В роботі досліджено міцелярно-екстракційне концентрування купруму, нікелю, плюмбуму та цинку з 8-оксихіноліном у фазу неіонної ПАР Triton X-114. Показано, що повне вилучення купруму спостерігається у найбільш широкому інтервалі кислотності (рН 4–10). Найвужчим виявилось плато екстракції цинку - рН 6–8. При цьому, при рН 8 спостерігається повне вилучення всіх досліджуваних металів у міцелярну фазу, що створює передумови для їх сумісного міцелярно-екстракційного концентрування. Аналізом залежностей логарифму коефіцієнту розподілу від кислотності розчинів встановлено склад комплексів, що екстрагуються. Так, в оптимальних для екстракції умовах в міцелярну фазу вилучається комплексні сполуки із стехіометричним співвідношенням $M:R=1:1$. Для досліджених систем повне вилучення металів у міцелярну фазу спостерігається при концентрації 8-оксихіноліну на рівні $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Можливість сумісного міцелярно-екстракційного концентрування купруму, нікелю, плюмбуму та цинку 8-оксихіноліном у фазу неіонної ПАР з наступним атомно-абсорбційним визначенням була перевірена за методом "введено-знайдено". Отримані дані свідчать про повноту групового вилучення всіх металів фазою НПАР у запропонованих умовах.

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЛІДОКАЇНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТУ

С.І. Плотиця¹, Л.О. Дубенська¹, М.Є. Блажеєвський²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8; e-mail: dubensyy@gmail.com

²Національний фармацевтичний університет,
61168, Харків, вул. Блюхера, 4; e-mail: blazejowski@ukr.net

Лідокаїн – широкоживаний місцевий анестетик групи амідів, який входить до складу багатьох комбінованих лікарських засобів. Для ідентифікації та кількісного визначення лідокаїну ДФУ рекомендує титриметричні, УФ- й ІЧ-спектроскопічні, рідинно-хроматографічну методики.

Відомо, що третинні аміни окиснюються сильними окисниками до відповідних N-оксидів, які легко відновлюються на р.к.е. Грунтуючись на такому принципі, ми розробили методику непрямого полярографічного визначення лідокаїну. Дослідження виконували на цифровій вольтамперометричній установці у триелектродній комірці з ртутним краплинним індикаторним електродом методом полярографії зі швидкою розгорткою.

Попередньо лідокаїн окисдували. Як середовище для оксидування були досліджені аміачний, карбонатний, боратний, фосфатний буферні розчини. Встановлено, що оптимальним для оксидування є середовище фосфатного буферного розчину з рН 9. Для кількісного виходу продукту – відповідного N-оксиду - час оксидування повинен бути не меншим 5 хв.

Як окисник використали калій пероксомоносульфат (ПМСК). У межах від 2 до 100-кратного надлишку ПМСК полярографічні характеристики відновлення N-оксиду лідокаїну не змінюються. Однак, бажано, щоб концентрація ПМСК у розчині не перевищувала 10^{-4} М, оскільки через відновлення ПМСК збільшується залишковий струм і спотворюється фонові лінія полярограми.

Для забезпечення найбільших струмів відновлення N-оксиду рН суміші після оксидування зменшували до 5, додаючи фосфатну кислоту. При рН 5 пік відновлення N-оксиду лідокаїну простежується при потенціалі -0,63 В (відносно н.к.е.) і був найвищий.

За зазначених умов і $C_{\text{ПМСК}} = 10^{-4}$ М лінійна залежність струму відновлення від концентрації лідокаїну зберігається в межах $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$ М (коефіцієнт кореляції $R = 0,9985$). Нижня визначувана концентрація лідокаїну (LOQ) становить $1,8 \cdot 10^{-6}$ М (або 0,4 мг/мл), що на півтора порядки менше від титриметричних чи спектроскопічних методик.

Розроблену методику використано для кількісного визначення лідокаїну в розчині для ін'єкцій "Лідокаїн Дарниця[®]".

ІМПУЛЬСНИЙ УЗ В РУЙНУВАННІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК В РОЗЧИНАХ КУХОННОЇ СОЛІ ТА РОЗСОЛУ

¹Каліненко О.С., ¹Юрченко О.І., ²Бакланов О.М.

¹Харківський національний університет імені В.М. Каразіна,
61022, м. Харків, вул. Майдан Свободи, 4

²Українська інженерно-педагогічна академія,
61003, м. Харків, вул. Університетська, 16

Нами було запропоновано використовувати дію ультразвуку (УЗ) частотою 18-100 кГц, інтенсивністю не менш як 10 Вт/см² для руйнування органічних сполук свинцю, міді та кадмію в розсолах і розчинах кухонної солі. При цьому ступінь вилучення даних мікроелементів становив 98-99 %. Однак, використовуваний для руйнування органічних речовин низькочастотний потужний УЗ проявляє негативну дію на організм людини внаслідок появи вторинного звуку. Використання одночасної дії УЗ високих та низьких частот дозволяє зменшити інтенсивність УЗ до 4 Вт/см², однак, значно ускладнюється апаратурна складова методу.

Запропоновано, для зменшення інтенсивності УЗ, а також полегшення апаратурної складової методу, використовувати низькочастотний імпульсний УЗ у поєднанні з введенням хімічних речовин-ініціаторів утворення радикалів. Досліджувалося використання як таких перекису водню, азотної кислоти, суміші азотної і соляної кислот, які використовують для ініціації утворення радикалів при мікрохвильовому і ультрафіолетовому руйнуванні органічних речовин. Встановлено, що кращі результати давало введення перекису водню. Експериментально встановлені оптимальні параметри УЗ: частота, інтенсивність, частота чередування імпульсів та її залежність від власної частоти УЗ. Використання імпульсного УЗ дає можливість більш як втричі зменшити мінімально необхідну кількість перекису водню та майже вдвічі знизити оптимальну інтенсивність УЗ у порівнянні з використанням звичайного низькочастотного УЗ. При цьому, забезпечуються майже такі ж метрологічні характеристики результатів аналізу, як і при використанні стандартного методу для руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі та розсолах (табл.).

Таблиця. Порівняльна характеристика методів руйнування органічних сполук в розсолах і розчинах кухонної солі

Метод	Оптимальна інтенсивність УЗ, Вт/см ²	Тривалість процесу, хв	Відносне стандартне відхилення
Дія УЗ частотою 22 кГц	10	0,3–0,5	0,070–0,087
Дія УЗ частотою 22 кГц і 1 МГц	2 і 4	4–5	0,063–0,075
Дія УЗ частотою 22 кГц з введенням H ₂ O ₂	2	0,3–0,5	0,063–0,078
Дія імпульсного УЗ частотою 22 кГц з введенням H ₂ O ₂	1,1	1–3	0,075–0,092

СИСТЕМА РУТИН-ПАЛАДІЙ(II) ТА ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ В АНАЛІЗІ

Т.Я. Врублевська, О.С. Бонішко, О.Р. Орловська

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила та Мефодія, 8: e-mail: tvrublevska@yahoo.com*

Рослинна сировина була і залишається одним з найважливіших джерел для отримання лікарських засобів. У порівнянні із синтетичними, рослинні препарати мають багато переваг, серед яких низька токсичність, незначна побічна дія тощо. Виходячи з цього, розробка аналітичних методик визначення складу природних препаратів є актуальною. За даними літератури вся рослинна сировина містить флавоноїди (квар-цитин, морин, лютеолін, рутин), які володіють подібними аналітичними властивостями, тому при аналізі препаратів рослинного походження визначається їх сумарний вміст, крім хроматографічних методів, які є трудомісними і вимагають дорогого устаткування. Тому розробка простих, до певної міри селективних, спектрофотометричних методів одночасного визначення обох аналітів – рутину та паладію (II) в широких концентраційних межах є на часі.

Як показали результати досліджень, іони паладію (II) утворюють забарлену сполуку з рутином жовтого кольору. Максимальне світлопоглинання реагенту спостерігається при 350 нм, сполука з паладієм (II) утворює максимум абсорбції при 430 нм, а також характеризується широким плечем в межах довжин хвиль 375–460 нм (рН 6,5–8,5). Дослідження проводились в хлоридному ($\mu = 0,1$) та в тетраборатному буферному середовищах. Було встановлено, що боратний буфер підвищує вихід забарленої сполуки (рН = 7,90–8,0). Максимальний вихід забавлення приблизно 90% спостерігається при стоянні розчинів впродовж 2 годин, або при нагріванні їх на водяній бані в межах 5 хвилин.

Величина аналітичного сигналу лінійно залежить як від концентрації рутину, так й іонів паладію (II): рутин–0,15–1,15 мкг/мл; паладію – 1,15–13,00 мкг/мл. Встановлена можливість визначення обох аналітів і при значно вищих концентраціях.

Проведені дослідження дозволяють визначати рутин в препаратах, що не містять інших флавоноїдів або при стандартизації його розчинів.

Розроблена методика визначення паладію (II) апробована при аналізі інтерметалідів складу РЗМ – Pd – Ga, РЗМ–Pd–Sn, при цьому було досліджено можливість маскування галію та стануму за допомогою трилону Б, тартрату, оксалату та натрій фториду. Кращі результати одержані при дії фторид – іону. Заважаючий вплив лантанідів усували, осаджуючи їх у вигляді оксалатів. Одержані результати добре корелюють з вольтамперометричним визначенням паладію у вигляді аміачного комплексу.

Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Ю.А.Золотов, .В. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003.-592с.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

А.Н. Чеботарев, Е.В. Рабошвиль, И.С. Ефимова

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 65082,
Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: alexch@ukr.net*

В данной работе в качестве органического реагента для СФМ определения кобальта использовали азореагент 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин – **КАН**, $\lambda_{\text{макс}}=530$ нм). Нами установлено, что только в случае введения в химическую систему «Co(II)–КАН» пероксида водорода КАН реагирует с ионами кобальта. При этом наблюдается bathochromic сдвиг в длинноволновую область с образованием широкой интенсивной полосы при 600 нм. Из данных спектрофотометрических исследований установлена стехиометрия продуктов взаимодействия Co(III):КАН = 1:3; рассчитаны молярный коэффициент светопоглощения ($\epsilon = 5300$), а также константа устойчивости образующегося комплекса ($K_{\text{уст}} \approx 2,35 \cdot 10^9$). Экстракционно-фотометрически определен заряд новообразованного комплекса равный 6^- , который связан с наличием шести внешнесферных сульфогрупп молекул КАН. Данное комплексное соединение предложено в качестве новой аналитической формы на кобальт. Ниже приведены результаты спектрофотометрического определения кобальта в объектах различного происхождения. Для подтверждения правильности разработанных методик использовали метод стандартных добавок.

Объект, содержание кобальта, мкг/100 г	Сопутствующие ионы	Найдено $\bar{x} \pm \Delta x$, мкг/мл	S_r , %
Кальмары 53 – 170	Fe, Ca, K, Mg, Na, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Zn	129,1 $\pm$ 0,3*	5,9
		128,8 $\pm$ 0,2**	4,1
Крупа манная 18,6 – 150	Fe, K, Ca, Mn, Na, S, P, Cl, Al, B, V, Mn, Cu, Mo, Ni, F, Cr, Zn	131,6 $\pm$ 0,3*	5,1
		134,6 $\pm$ 0,2**	1,9
Сушеница топяная 65 – 80	K, Ca, Mn, Fe, Mg, Cu, Zn, Co, Mo, Cr, Al, Ba, V, Se, Ni, Sr, Cd, Pb, Br, Li, B	69,3 $\pm$ 0,1*	4,0
		72,8 $\pm$ 0,2**	3,2
Поливитамины Perfectil 9 мкг/1 кап.	Fe, Zn, Mg, Mn, Cu, Si, Se, Cr	8,8 $\pm$ 0,2*	4,5
		9,1 $\pm$ 0,1**	2,8

* – найдено по градуировочному графику; ** – найдено по методу добавок

Установлено, что присутствие указанных ионов, в качестве сопутствующих, не мешают определению кобальта с КАН и не влияют на правильность полученных результатов.

КЛАСИФІКАЦІЯ РОЖЕВИХ ВИН НА ОСНОВІ АНАЛІЗУ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ БАГАТОВИМІРИНХ ДАНИХ

М.В. Білько¹, М.В. Іщенко², Н.О. Карабут², М.В. Скорченко¹, А. І. Тенетка¹

¹Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: skorchenko@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: gorbag@ukr.net

Наразі споживачі проявляють високий рівень обізнаності та вимагають більше інформації про продукти, які вони споживають. Це стосується складу, харчової цінності та походження харчової продукції. Дані тенденції, в свою чергу, підвищують вимоги до виробників, змушуючи їх включати все більшу кількість інформації про товари, особливо ті, які призначені для міжнародної торгівлі.

Для характеристики та контролю якості виноградних натуральних вин і для детектування підробок, необхідне складне обладнання, яке потребує значних капіталовкладень та високої кваліфікації персоналу. Крім того, означені вище характеристики вин не можуть бути визначені тільки за результатами аналізів на індивідуальні сполуки, оскільки вони визначаються комбінацією сотень компонентів.

Останнім часом все більшої популярності набувають методи аналізу, які здатні збирати велику кількість інформації за короткий час, що потребує хемометричних засобів її обробки. Прикладами таких методів є спектроскопія в ультрафіолетовому та видимому діапазоні, а також молекулярна люмінесцентна спектроскопія. Ці методи не забезпечують отримання специфічної інформації, оскільки аналітичний сигнал часто є сумою багатьох компонентів досліджуваного об'єкту, проте вони дають можливість отримати його загальну, багатовимірну характеристику.

У роботі досліджено можливість застосування методів спектроскопії в ультрафіолетовому та видимому діапазоні, а також молекулярної люмінесцентної спектроскопії для класифікації рожевих вин. Для проведення досліджень було відібрано 30 зразків рожевих вин різного географічного походження (АР Крим та Миколаївська область), виготовлених з винограду сортів Мерло, Каберне-Совіньйон, Піно Грі та Піно Нуар за різними технологіями його переробки. В зразках вин були визначені 26 хімічних показників якості, зокрема, масові концентрації цукру, фенольних речовин, терпенових спиртів, альдегідів, важких металів.

Спектри поглинання вин в ультрафіолетовій та видимій ділянці спектру були отримані в діапазоні 220-700 нм з кроком 1 нм на розбавлених зразках вин (товщина поглинаючого шару 1,00 см). Спектри люмінесценції були записані в діапазоні 300-580 нм при спектральній щільності 5 нм та довжині хвилі збудження 278 нм.

Хемометричний аналіз спектральних даних та хімічних показників проводили методом аналізу головних компонент в середовищі програмно-

го продукту Minitab 16. Перед обробкою вихідні спектри були перетворені на похідні за першою похідною, а хімічні показники піддані автомасштабному перетворенню.

Застосування методу головних компонент до хімічних показників вин вказує на можливість їх розділення за географічним походженням (рис.1), спектри поглинання дозволяють розділити вина за технологією виготовлення, а спектри люмінесценції розділяють зразки за сортом винограду.

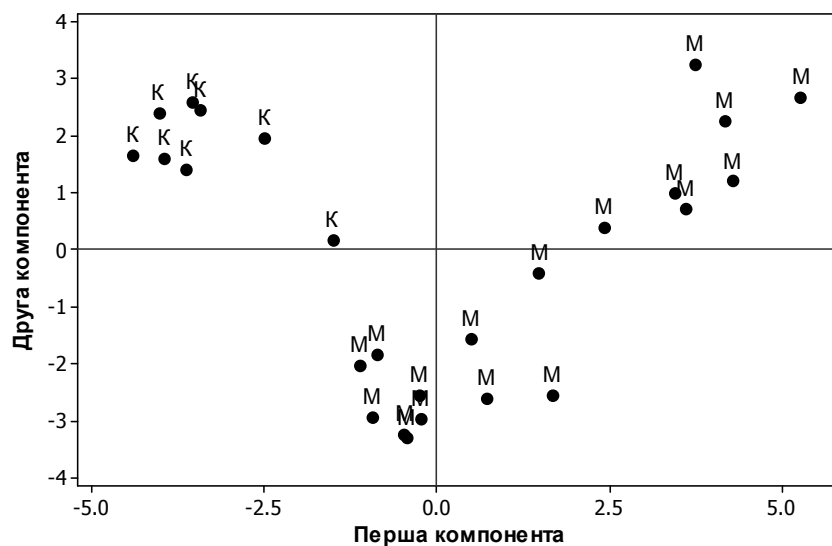


Рис. 1. Графік рахунків перших двох головних компонент для зразків вин (хімічні показники, К – Крим, М – Миколаївська обл.).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИСП-МС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

А.В. Терлецкая, Г.Н. Пшинко

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, 03680, Киев, бульв. Акад. Вернадского, 42;
e-mail: pshinko@ukr.net*

Известно, что масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) – это современный метод определения очень низких концентраций элементов, а также их изотопного состава в различных объектах, который сочетает систему ввода образца, плазменную высокотемпературную технологию возбуждения с высокой точностью и низким пределом определения.

Метод ИСП-МС успешно используется для анализа питьевой воды, природных и сточных вод, других объектов окружающей среды, в геологии, биологии, медицине, экологии, геохимии, ядерной, фармацевтической, полупроводниковой, химической промышленности и т.п. Такой широкий спектр областей применения метода ИСП-МС объясняется его исключительными аналитическими и метрологическими характеристиками, а именно чрезвычайно высокой чувствительностью определения, высокой воспроизводимостью, экспрессностью, поскольку одновременно можно определять большое количество элементов. Современные спектрометры позволяют одновременно определять в водах различного типа до 73 элементов с их изотопами примерно за 3 минуты в довольно широком диапазоне концентраций с пределом определения на уровне (1-100) нг/дм³.

В аналитическую практику он был введен в конце 1980-х г. В последние годы метод ИСП-МС широко используют для рутинного анализа питьевой воды, поскольку это особенно актуально в связи с тем, что гигиенические требования для многих токсичных элементов становятся более жесткими, а для некоторых они равны "0" (нормируются на уровне "отсутствие"), что требует использования методов контроля с наибольшей чувствительностью. Например, согласно действующих международных и отечественных нормативных документов предельно допустимая концентрация As установлена на уровне 0,01 мг/дм³; на таком уровне его можно определить лишь двумя методами – ААС с электротермической атомизацией и генерацией гидридов и методом ИСП-МС; предел определения обоих методов – 0,2 мкг/дм³ As. Преимущество последнего в том, что он позволяет проводить многоэлементный анализ и испытывает меньшее мешающее влияние элементов матрицы. В Украине метод для анализа качества воды используется недостаточно широко, что обусловлено высокой стоимостью оборудования и отсутствия ДСТУ.

Широкое использование метода ИСП-МС актуально также и при изучении состояния токсичных элементов в объектах окружающей среды; эти знания необходимы для правильной оценки их негативного воздействия на объекты окружающей среды, изучения токсичности и биодоступности, рисков для здоровья человека, отслеживания процессов аккумуляции и

геохимического цикла в окружающей среде. В большинстве случаев при проведении мониторинга воды определяют только растворимые формы элементов, а именно те, что проходят через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм. Такой подход на сегодняшний день уже не удовлетворяет требованиям как практики, так и теории изучения и использования водных объектов и подлежит в значительной степени критике [1,2].

Нами проведены исследования с использованием метода ИСП-МС (квадрупольный спектрометр Agilent 7500), по определению содержания микроэлементов в реках Украины, которые являются преимущественно основным источником питьевого водоснабжения во многих городах Украины [3]. Использовали градуировочные растворы в широком интервале концентраций элементов (0,1÷100 мкг/дм³), которые готовили из международного стандартного образца, содержащего такие элементы: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, U, V, Zn, Hg. Для контроля правильности определения использовали также международный референтный стандартный образец поверхностной воды 1.09493.0100 "ICP Multi Element Standard Solution X CertiPUR® for Surface Water Testing", который содержит 24 элемента. Чувствительность метода ИСП-МС равна (0,01-0,05) мкг/дм³, что позволяет проводить определение вышеуказанных элементов без предварительного концентрирования, объем образца не превышал 10 см³.

Кроме того, исследовано распределение микроэлементов между фракциями, как взвешенные частицы, растворенные с размером частиц <0,45 мкм, растворенные с размером <0,20 мкм (истинно растворимые), растворенные с размером частиц от 0,20 мкм до 0,45 мкм (коллоидные); разделение фракций проведено с помощью мембранной микрофильтрации (Supelco, Nylon). В пробах воды, отобранных весной 2013 р. из рек Днепр, Дунай, Западный и Южный Буг, проведено определение общего содержания элементов и их распределение между фракциями.

Общие концентрации токсичных элементов, которые нормируются в источниках питьевого водоснабжения, составляют, мкг/дм³: 1-8,1 (V), 0,3-11(Se), 32-137(Ba), 0,2-2,8(U), 0,02-0,2(Cd), 3-21(Li), (0,15-1,5)Co, 0,8-7(As). Сравнение с ПДК показало, что в некоторых точках отбора проб наблюдалось превышение нормативов для Se та Cd.

Проведенные исследования показали, что Ba, Li, As находятся в речной воде преимущественно в растворенной форме; сорбция на взвешенных частицах характерна для поведения микроколичеств Se, U, Cd, Mn, Co, их массовая доля составляют 36-97%; для Se и U определена массовая доля коллоидных частиц размером от 0,20 мкм до 0,45 мкм, которая в отдельных образцах воды равна 12% и 7, 2%, соответственно.

1. European Commission. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Offic. J. Eur. Commun.1- 327 (2000).
2. Vignati D.A.L., Valsecchi S., Polesello S. et al. Trends Anal.Chem, 2009, V. 28, № 2, P. 159–169.
3. ISO 17294-2 :2003 (E). "Water quality-Application of inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of 62 elements.

ВПЛИВ АНІОНІВ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ НА ШВИДКІСТЬ ПЕРЕБІГУ КАТАЛІТИЧНОЇ ТА НЕКАТАЛІТИЧНОЇ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ РЕАКЦІЙ

О.М.Трохименко, В.В.Сухан

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; trohimenko@univ.kiev.ua*

Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція ґрунтується на каталітичній дії йодиду на перебіг ферум(III)-нітритної та тіоціанато-нітритної реакцій, індикатором перебігу яких є надмір феруму(III).

Мета роботи – дослідження впливу аніонів мінеральних кислот (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-) на швидкість перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції за різних температур та пошук на підставі одержаних даних оптимальних умов її перебігу за кімнатної температури.

У пробірки вносили аліквотні частини розчинів йодиду, тіоціанату, феруму (III), аніону певної мінеральної кислоти у формі його калієвої солі та воду до загального об'єму $8,0 \text{ см}^3$. Для запуску перебігу каталітичної реакції додавали розчин нітриту натрію і негайно розчини перемішували. Починаючи з цього моменту, відраховували секундоміром час, розчин переносили в кювету спектрофотометра та реєстрували оптичну густину через певні проміжки часу. При прискоренні реакції збільшувалися витрати феруму(III) та SCN^- і оптична густина розчинів $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ зменшувалася.

Встановлено, що добавки аніонів мінеральних кислот по-різному впливають на швидкість перебігу як каталітичної, так і некаталітичної реакцій. На підставі експериментальних даних і відомостей з літератури припущено, що при додаванні солей мінеральних кислот відбуваються зміни в координаційній сфері тіоціанатних комплексів феруму(III), а отже є зміна редокс потенціалу системи. Це призводить до уповільнення чи прискорення досліджуваної окисно-відновної реакції, а отже, до необхідності дотримання однакового сольового фону як при визначенні йодиду, так і при побудові градувального графіка. Специфічною особливістю високозарядних іонів металів, у тому числі і феруму(III), є схильність до комплексоутворення і до можливості утворення у їхніх розчинах кількох хімічних форм, склад яких обумовлений природою та концентрацією фонових кислот і електролітів. Це є важливим не лише для координаційної, але й для практичної аналітичної хімії цих елементів та аналітичних систем за їх участю, оскільки хімічний стан металів у розчині значною мірою визначає напрямок і ступінь перебігу аналітичних реакцій.

Зроблено висновок, що швидкість каталітичної ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції корелює з комплексоутворюючою здатністю аніонів сильних мінеральних кислот по відношенню до феруму(III). Оптимізовано експериментальні умови перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції за концентраційними умовами, що дозволило здійснювати визначення йоду у формі йодиду за кімнатних температур, а отже суттєво спростити методику визначення загального йоду в зразках з органічною матрицею після кислотної пробопідготовки.

ЯМР ^{31}P ДЕЯКИХ АНАЛІТИЧНИХ ФОРМ ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСІВ

О.М.Трохименко¹, В.В.Трачевський²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua

²Технічний центр НАН України
04070, Київ, вул. Покровська, 13; e-mail: trachev@imp.kiev.ua

Гетерополікомплекси (ГПК) застосовують для визначення центральних та периферійних атомів, відновників та окисників тощо. Великий об'єм фізико-хімічних досліджень розчинів цих сполук не призвів до відповідного об'єму цінної інформації щодо форм існування ГПК.

Сpektри ЯМР ^{31}P реєстрували на частоті 162 МГц за допомогою спектрометра AVANCE 400 при температурі 2931 К, час затримки між 90 імпульсами для якісних та кількісних вимірювань становив 6 с та 60 с відповідно.

У роботі досліджено стан ГПК Фосфору структури Кеггіна і Доусона з периферійними атомами Mo(VI,V), W(VI,V), V(V,IV) залежно від загальної концентрації Фосфору, концентраційного надміру периферійних атомів, кислотності середовища, природи відновника чи окисника, наявності добавок органічних розчинників та їх хімічної природи.

Показано, зокрема, що в системі фосфат–молібдат залежно від чинників середовища утворюється низка молібдофосфатних ГПК з атомним співвідношенням 2:5; 1:9; 1:11 та 1:12. Комплекси мають різне значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання у видимій частині спектру та здатні протонуватися без зміни співвідношення компонентів у їхньому складі. При мольному надмірі Mo(VI) більше 15 та рН 1 в системі переважає насичений 12-молібдофосфат, що знаходиться у рівновазі з ненасиченим 11-молібдофосфатом. Встановлено, що у водних розчинах збільшенням надміру Mo(VI) та регулюванням кислотності середовища неможливо перевести весь ортофосфат у 12-молібдофосфат, тобто аналітичну форму, що характеризується максимальним значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання.

Органічні розчинники виявляють два ефекти на стан ГПК, кожний з яких супроводжується збільшенням оптичної густини розчинів приблизно удвічі. Перший ефект спостерігається у розчинах, що містять до 20 об. % розчинника (кількісне зв'язування Фосфору у 12-молібдофосфат). Другий ефект проявляється при більших концентраціях розчинників і залежить від їхньої природи. Ацетон, ацетонітрил, діоксан зміщують сигнал у слабке поле до значень, характерних для димерного 9-молібдофосфату. Низькомолекулярні монокарбонові кислоти зміщують сигнал у сильне поле (-ізомер 12-молібдофосфату). Очевидно, зміна складу водно-органічного розчинника обумовлює пересольватацію та структурне перетворення ГПК.

ОСОБЛИВОСТІ АНАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТРИОКСИФЛУОРОН–ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ–МЕТАЛ

Л.О. Іваниця, Т.С. Чмиленко, Ф.О. Чмиленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72; e-mail: analyticdnu@mail.ru*

Пошук нових аналітичних систем є пріоритетним напрямком розвитку сучасної аналітичної хімії. Системи, що включають водорозчинний полімер (ВП), органічний реагент та іон металу є перспективними з точки зору визначення як ВП, так і металів у об'єктах навколишнього середовища.

Для дослідження даної можливості отримані потрібні металополімерні комплекси (ПМПК) складу триоксифлуорон(ТОФ)–ВП–метал, в котрих ВП передорганізує ТОФ в активну аналітичну форму та одночасно виступає у ролі макроліганда. Встановлені зміни протолітичних та спектрофотометричних характеристик ТОФ в розведених розчинах полігексаметиленгуанідиний хлориду (ПГМГ, $M_r=6,4 \cdot 10^3; 1,0 \cdot 10^4$) та полівінілпіролідону (ПВПД, $M_r=8,0 \cdot 10^3$) та посилення комплексоутворення Ge(IV), Cu(II), Bi(III), Mo(VI), Sn(II), Zn(II), Co(II), V(IV), Al(III), Fe(III) з похідними триоксифлуоронів.

Розроблені чутливі методики визначення ВП у вигляді ПМПК. Статистична обробка експериментальних даних проведена за ДСТУ ISO 8466-1-2001 та ДСТУ ISO 8466-2-2001 (таблиця).

Таблиця. Метрологічні характеристики методик визначення ПГМГ

Аналітична система	Вид графіку*	Інтервал $C_{\text{ПГМГ}}$, мг/дм ³	C_{min} , мг/дм ³	C_{lim} , мг/дм ³
НФФ–ПГМГ–Cu(II)	Л	0,02–0,10	0,003	0,011
	Л	0,10–0,70	0,026	0,080
СФ–ПГМГ–Al(III)	К	0,25–2,50	0,041	0,125
ДСФФ–ПГМГ–Mo(VI)–NO ₃ [–]	К	0,10–2,00	0,035	0,104

Примітка: НФФ – нітрофенілфлуорон; СФ – саліцилфлуорон; ДСФФ – дисульфогенілфлуорон *Л – лінійний; К – квадратичний

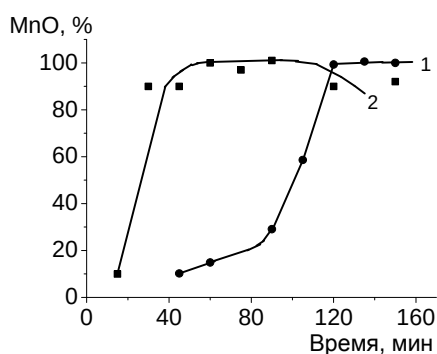
При використанні аналітичних систем, до складу яких входять водорозчинні полімери ПГМГ та ПВПД, підвищується чутливість визначення, наприклад, германію до 9 разів. Запропоновано реагент СФ–ПГМГ для визначення Ge(IV) у коксі ($S_r=0,073$), вугіллі ($S_r=0,018$), часнику ($S_r=0,157$) з межею виявлення 0,5 мкг/дм³; ДСФФ–ПГМГ–NO₃[–] для визначення Mo(VI) у стічних і шахтних водах ($C_{\text{min}}=0,45$ мкг/дм³); ДСФФ–ПГМГ для визначення вітаміну B₁₂ (0,1–0,6 мг/дм³) та фунгіциду «цинеб» (0,3–9,2 мг/дм³). Проведено спектрофотометричне визначення хлоргексидинію у таблетках «Трахісан» та зубному гелі «Метродент» у вигляді потрібної координаційної сполуки з Al(III) та СФ у інтервалі концентрацій 0,5–2,5 мг/дм³ (параметри градуального графіку: $y=0,121+0,131 \cdot x$; $S_a=0,0015$; $S_b=0,0010$; $S_y=0,0017$; $R^2=0,9957$; $S_{x_0}=0,056$ мг/дм³; $V_{x_0}=4,1\%$).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (II) ИЗ ТВЁРДЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СВАРОЧНОГО АЭРОЗОЛЯ

Л.В. Гудзенко, Н.Н. Гребенюк

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
61001, Харьков, просп. Ленина, 60, e-mail: gudzenko@isc.kharkov.com

Проводимые обследования состояния здоровья сварщиков позволили выявить различную степень неблагоприятного воздействия сварочного аэрозоля. В составе аэрозоля выделяют твёрдую (ТССА) и газообразную (ГССА) составляющую сварочного аэрозоля. Воздействие ТССА связывают в первую очередь с наличием в составе сварочного аэрозоля марганца и железа. Токсичность соединений марганца зависит от валентности марганца и увеличивается с увеличением его окисленности. Вероятные состояния марганца в ТССА — Mn(II), Mn(III), Mn(IV). Известно, что закись марганца в отличие от других окислов марганца растворима в аммонийных солях. В литературе отсутствуют сведения по извлечению закиси марганца в ТССА. При изучении полноты выделения оксида марганца(II) из ТССА модельные смеси обрабатывались горячим (70-80°C) 1,5М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Данные элементного состава образца ТССА (УОНИ-13/45), полученные в результате исследований с помощью сканирующей электронной микроскопии, были использованы для приготовления модельных смесей. Смесь 1 — составляющие ТССА и оксид марганца(II,III); смесь 2 — составляющие ТССА, а также оксиды марганца(II) и (IV).



Зависимость полноты перехода оксида марганца (II) в раствор из модельной смеси от времени температурного воздействия на систему модельная смесь — 1,5М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

С момента температурного воздействия на систему модельная смесь — 1,5М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ можно наблюдать подъём степени вымывания MnO (рис.). Максимальное извлечение MnO из модельных смесей раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ происходит через 2 или 1–1,5 часа (для смесей 1 и 2 соответственно). Содержание оксида марганца (II) определяли методами: пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (прибор iCE 3500, Thermo Scientific, USA) или спектрофотометрии.

МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У СКЛАДІ ЗАВИСЛИХ РЕЧОВИН У ПРИРОДНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

В.А. Жежеря, П.М. Линник, Т.П. Жежеря

*Інститут гідробіології НАН України,
04210, Київ, проспект Героїв Сталінграду, 12; e-mail: zhezheryava@mail.ru*

У поверхневих водах хімічні елементи мігрують у розчиненій, колоїдній і завислій формах, які здатні до трансформації залежно від прояву різних чинників середовища. Наприклад, за високого вмісту у воді завислих речовин, насамперед мінеральної природи, на них сорбуються розчинні форми металів, зокрема аква- і гідроксокомплекси, а також певна частина комплексів металів з гумусовими речовинами. Розчинні форми біогенних елементів також зазнають трансформації та переходу в завислу форму внаслідок асиміляції гідробіонтами та включення до їхнього складу. Зокрема, під час інтенсивного розвитку діатомових водоростей у поверхневих водах знижується концентрація розчиненого силіцію і зростає його вміст у складі зависі за рахунок накопичення у кремнеземних стулках цих водоростей. Певна частка хімічних елементів у складі зависі міститься у кристалічних ґратках її мінеральних частинок. Отже, вивчення форм знаходження хімічних елементів у складі завислих речовин стає актуальним, передусім, для розуміння шляхів їхньої міграції та трансформації у таких складних хіміко-біологічних системах як природні води.

Відокремлення завислих речовин від розчинених здійснювали шляхом мембранної фільтрації з використанням нітроцелюлозних фільтрів "Synpor" з діаметром пор 0,40 мкм. Для повного руйнування завислих речовин запропоновано дві стадії пробопідготовки. На першій з них висушені до постійної маси фільтри із зависсю зазнавали "мокрого спалювання" в суміші концентрованих кислот H_2SO_4 і HNO_3 градації "х. ч.". В отриманому розчині після цієї стадії обробки визначали вміст хімічних елементів, які адсорбовані на мінеральних частинках зависі та знаходяться в її органічній складовій (планктонні організми, детрит). Для руйнування силіційвмісних мінералів і кремнеземних стулок діатомових водоростей використовували другу стадію. Вона полягає в обробці незруйнованих решток зависі, що залишилися після першої стадії, у 3,2 моль/дм³ розчині NaOH з використанням сталюого автоклаву з тефлоновим тиглем при температурі 230°C протягом 5 годин. Якщо і в цьому випадку не досягається повне руйнування зависі, другу стадію обробки повторюють до отримання прозорого розчину. В одержаному лужному розчині вимірюють концентрацію силіцію, а після його підкислення до pH 1,0–1,5 концентрованою HCl градації "х. ч." – вміст металів (алюміній, ферум, купрум, титан). Силіцій визначали фотометричним методом, який базується на відновленні силіціймолібденової гетерополікислоти до сполуки синього кольору. Вміст алюмінію, феруму і титану вимірювали фотометрично з використанням відповідно хромазурулу S, о-фенантроліну і хромотропової кислоти, а купруму – хемілюмінесцентним методом. Загальноживаний метод руйнування силіційвмісних мінералів у суміші 48%-ної фтороводневої та 70%-ної перхлоратної кислот нами не використовувався, тому що фто-

рид-йони часто заважають фотометричному визначенню деяких хімічних елементів. Як арбітражний метод визначення загального вмісту силіцію у зависі застосовували метод сплавлення у платинових тиглях у суміші Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у муфельній печі за температури 900°C . Запропонований нами метод і зазначений вище арбітражний для руйнування зависі дають близькі значення загального вмісту завислого силіцію з відхиленням $\pm 5\%$.

Встановлено, що у складі завислих речовин досліджуваних водних об'єктів після I стадії обробки визначалося лише 0,1–5,7% Si, а також 28,6–85,3, 80,5–99,8, 37,5–96,2 і 67,6–99,4% відповідно Al, Fe, Cu й Ti. Решта хімічних елементів визначалась після використання II стадії обробки завислих речовин (таблиця). Таким чином, запропонований нами метод двостадійної обробки зависі з метою її повного руйнування дозволяє визначати не лише загальний вміст Si, Al, Fe, Cu й Ti, але й концентрацію їхніх різних форм знаходження у складі зависі.

Концентрація завислої форми Si, Al, Fe, Cu й Ti у воді досліджуваних об'єктів та її частки, що визначаються у складі завислих речовин після I та II стадій їхньої обробки

Водні об'єкти	Хімічний елемент	Концентрація завислої форми, мкг/дм^3	Частка хімічних елементів, %	
			I стадія	II стадія
Канівське водосховище, 2012–2014 рр.	Si	<u>265–2600</u> 940	<u>0,9–5,7</u> 2,3	<u>94,3–99,1</u> 97,7
	Al	<u>50,5–278</u> 128,5	<u>36,8–85,3</u> 69,2	<u>14,7–63,2</u> 30,8
	Fe	<u>148–300</u> 220	<u>80,5–98,8</u> 92,9	<u>1,2–19,5</u> 7,1
	Cu	<u>1,3–2,9</u> 2,1	<u>37,5–75,9</u> 56,5	<u>24,1–62,5</u> 43,5
	Ti	<u>18,7–44,1</u> 29,6	<u>67,6–87,3</u> 75,3	<u>12,7–32,4</u> 24,7
Кілійська дельта Дунаю, 2012 р. р. Либідь (м. Київ, 2014 р.)	Si	<u>3940–6300</u> 5348	<u>0,7–2,6</u> 1,4	<u>97,4–99,3</u> 98,6
	Al	<u>701–1517</u> 1199	<u>28,6–64,5</u> 38,7	<u>35,5–71,4</u> 61,3
	Fe	<u>1611–2818</u> 2204	<u>89,1–95,4</u> 92,1	<u>4,6–10,9</u> 7,9
	Cu	<u>1,6–4,9</u> 2,9	<u>87,7–96,2</u> 92,2	<u>3,8–12,3</u> 7,8
	Ti	<u>216–534</u> 359	<u>91,6–97,3</u> 94,8	<u>2,7–8,4</u> 5,2
	Si	<u>1100–6600</u> 3780	<u>0,1–1,8</u> 0,9	<u>98,2–99,9</u> 99,1
	Al	<u>214–709</u> 432	<u>45,8–61,8</u> 51,3	<u>38,2–54,2</u> 48,7
	Fe	<u>234–808</u> 457	<u>93,6–99,8</u> 97,9	<u>0,2–6,4</u> 2,1
	Cu	<u>2,2–6,0</u> 3,8	<u>59,1–77,1</u> 67,0	<u>22,9–40,9</u> 33,0
	Ti	<u>33,1–97,9</u> 62,3	<u>83,4–99,4</u> 94,2	<u>0,6–16,6</u> 5,8

Примітка: над ризикою – граничні, під ризикою – середні величини.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАУРИЛ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ

С.В. Бельтюкова, Е.В. Малинка, Ю.С. Ситникова

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
65039, Одесса, ул. Канатная, 112; e-mail: onahtan@yandex.ru*

Лаурил глютаминовая кислота (ЛГК) в последнее время находит широкое применение в косметической продукции для детей благодаря своим более мягким, по сравнению с натрия лаурилсульфатом, химическим свойствам. В этой связи возникает необходимость контроля за содержанием этого препарата. Наиболее распространёнными методами определения аминокислот является обращено-фазовая и катионообменная ВЭЖХ, а также электрофоретические методы.

Целью данной работы являлась разработка методики определения ЛГК в шампунях. Методика, основана на сенсibiliзированной люминесценции ионов тербия Tb (III) в комплексе с ципрофлоксацином (ЦФ) в мицеллярном растворе ЛГК. В спектре поглощения ЦФ присутствуют 2 полосы поглощения с максимумами при 208 и 283 нм ($\epsilon = 8,7 \cdot 10^3$ и $2,7 \cdot 10^4$ дм³·моль⁻¹·см⁻¹), что обуславливает эффективное поглощение световой энергии лигандом. Триплетный уровень ЦФ составляет 21280 см⁻¹, что превышает энергию возбуждённого уровня 5D₄ иона Tb (III) (20500 см⁻¹), благодаря чему осуществляется передача энергии возбуждения на ион Tb (III) и наблюдается его интенсивная люминесценция в присутствии антибиотика.

В мицеллярных растворах комплекса Tb-ЦФ происходит значительное увеличение интенсивности спектра возбуждения и люминесценции ионов Tb (III). Из кривых затухания люминесценции комплексов рассчитаны их времена жизни – 95 мкс и 135 мкс, соответственно, что свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения в комплексе, солюбилизированном на мицеллах ПАВ и приводит к возрастанию сенсibiliзированной люминесценции ионов Tb (III).

С целью оптимизации аналитического сигнала изучено влияние кислотности среды и концентрации всех компонентов системы. Установлено, что максимальная интенсивность люминесценции комплекса наблюдается при pH 7,0–7,2, и концентрациях Tb (III) $= 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ЦФ $= 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ЛГК $= 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Люминесцентные свойства комплекса Tb-ЦФ в мицеллярном растворе ЛГК использованы при разработке методики определения ЛГК в шампунях для детей «Sanosan» (Германия). Определение проводили методом добавок, результаты определения ЛГК проверены методом «введено-найдено», при $n = 5$, $P = 0,95$ величина относительного стандартного отклонения составляет 0,025–0,042.

Introduction to HPLC, Shimadzu, Japan, 2008.

Pobozy E., Czarkowska W., Trojanowicz M. J. Biochem. Biophys. Meth., 2006, V. 67, P. 37–47.

СПЕКТРОСКОПИЯ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ КАК НЕРАЗРУШАЮЩИЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЦЕРИЯ ВО ФТОРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

А.О. Стоянов, И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева,
Е.В. Тимухин, В.П. Антонович

Физико-химический институт им.А.В.Богатского НАН Украины,
65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86; antonovichvp@ukr.net

Для вещественного анализа материалов на основе труднорастворимых соединений лантанидов (Ln) эффективно использование неразрушающих методов, в частности, спектроскопии диффузного отражения (СДО), позволяющей не только обнаруживать разновалентные формы Ln, но и количественно оценивать их содержания.

Цель данной работы: изучение возможности использования СДО для обнаружения Ce(III, IV) в материалах на основе фторидов церия, в которых обычно присутствуют CeF_3 и CeF_4 , а также нестехиометрические CeF_{3+x} и CeF_{4-x} . Нами изучены спектры ДО образцов фторида церия, синтезированных различными методами. Спектр CeF_3 (кривая 1) представляет собой широкую полосу отражения с одним максимумом в интервале 310-320 нм, что согласуется с литературными данными. Информация о спектрах ДО CeF_4 в литературе отсутствует. Спектр ДО CeF_{4-x} в УФ-области (кривая 2) существенно отличается от спектра CeF_3 . Он характеризуется наличием максимума в области 280-310 нм и интенсивным подъемом полосы отражения в области 200-250 нм. Максимум в спектре ДО при ~300 нм говорит о наличии Ce(III).

Изучение спектров соответствующих модельных систем показало, что при увеличении содержания Ce(IV) в системе наблюдается увеличение интенсивности полосы отражения в интервале 200-205 нм и гипсохромное смещение максимума полосы отражения Ce(III) в интервале 270-320 нм. При увеличении содержания Ce(III) наблюдается увеличение интенсивности полосы отражения, характерной для Ce(III), и уменьшение интенсивности полосы отражения в интервале 200-250 нм.



На рис. 6 приведены спектры ДО систем MCeF_6 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Интенсивная полоса отражения в интервале 200-250 нм указывает на то, что церий в данных системах находится преимущественно в виде Ce(IV). Наличие плеча в интервале 280 – 300 нм свидетельствует о присутствии Ce(III) в изучаемых образцах.

Наличие разновалентных форм церия подтверждено результатами химического анализа.

Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Методы и объекты химического анализа, 2011, Т. 6, № 3, С.149-158.

СПЕКТРОСКОПИЯ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ КАК НЕРАЗРУШАЮЩИЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ КИСЛОРОД- СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ И ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $\text{ZnS}(\text{ZnO})\text{-Dy}_2\text{S}_3$.

Н.А. Чивирева, И.В. Стоянова, В.Ф. Зинченко, А.О. Стоянов,
И.Р. Магунов, О.С. Мазур, В.П. Антонович

*Физико-химический институт им.А.В.Богатского НАН Украины,
65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86; e-mail: antonovichvp@ukr.net*

Одним из путей улучшения качества пленкообразующих материалов на основе сульфида цинка (ZnS) является их легирование сульфидами лантанидов (в частности Dy_2S_3), которые связывают кислородсодержащие примеси (главным образом ZnO) в оксосульфиды ($\text{Ln}_n\text{O}_m\text{S}_z$), химически инертные в процессах нанесения покрытий.

Известно, что для неразрушающей идентификации неорганических соединений лантанидов может быть эффективна спектроскопия диффузного отражения (СДО), особенно в ближней ИК-области спектра.

Нами сопоставлены характеристики спектров ДО Dy_2O_3 и Dy_2S_3 , а также синтезированных оксосульфида диспрозия ($\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$) и композита $\text{ZnS-Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, состав которых подтвержден методами рентгенофазового и химического вещественного анализа.

Установлено, что по положению, интенсивности и расщепленности полос отражения можно различать рассмотренные соединения Dy(III) . Предложен количественный параметр $F(R)_{\text{max}}/F(R)_{\text{IV}}$ – отношение интенсивностей полос отражения, соответствующих электронным переходам ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$; ${}^6\text{F}_{11/2}$ и ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ иона Dy^{3+} , по величине которого для спектров систем $\text{ZnS}(\text{ZnO}) \rightarrow \text{Dy}_2\text{S}_3$ можно судить о наличии кислородсодержащих примесей в исходном ZnS . Величины $F(R)_{\text{max}}/F(R)_{\text{IV}} \leq 4.0\text{-}4.2$ достоверно указывают на присутствие в образце $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, большие значения – на достаточно высокую чистоту исходного ZnS по ZnO .

В изученных спектрах ДО 12-ти образцов с разным содержанием Dy_2S_3 отмечено отсутствие аддитивного возрастания величин $F(R)$ полос отражения с увеличением содержаний в системах сульфида диспрозия. Для большинства образцов отклонение от аддитивности отрицательно, что подтверждает протекание химического взаимодействия между ZnO и легирующей добавкой. Для полуколичественной оценки степени взаимодействия компонентов изученных систем предложен параметр $\gamma = F(R)_{\text{экспериментальное}}/F(R)_{\text{расчетное}}$ (последнее вычисляется по уравнению Пуанкаре для смесей веществ, в которых химическое взаимодействие отсутствует).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРІОДАТ-ЙОНІВ НА ОСНОВІ РЕДОКС-РЕАКЦІЇ

Т.С. Сухарева, Я.Р. Базель

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: stanias@mail.ru*

Періодат-йони проявляють високу окислювальну здатність, завдяки чому широко використовуються в різноманітних галузях. Контроль вмісту періодат-йонів здійснюють, переважно, потенціометричним методом або спектрофотометрично (пряме та непряме визначення). Серед спектрофотометричних методів визначення періодат-йонів найбільшого поширення набули екстракційно-фотометричні методи, які базуються на утворенні та екстракції йонних асоціатів з основними барвниками, а також методи, які базуються редокс-реакціях. Останні направлені або на знебарвлення органічних реагентів періодат-йонами, або на утворення забарвлених неорганічних аніонів, таких як перманганат, біхромат, тощо. Більшість таких методик мають недостатню вибірковість, тому пошук нових аналітичних форм для визначення періодат-йонів є актуальним. Для визначення періодат-йонів найбільш перспективним є використання редокс-реакцій, які б у певних умовах протікали селективно з генеруванням відповідного аналітичного сигналу. Особливу увагу приділяли «екологічності» методу, що було реалізовано інтенсифікацією аналітичного сигналу, використанням для вимірювання оптичної густини спеціальної мікрокувети.

В роботі показано ефективність спектрофотометричного (з використанням мікрокувет) визначення періодат-йонів, яке базується на редокс-реакції їх з йодид-йонами в кислому середовищі, що супроводжується виділенням еквівалентних кількостей йоду. Інтенсифікацію аналітичного сигналу здійснювали додаванням крохмалю (поява синього забарвлення) або брильянтового зеленого (поява зеленого забарвлення).

Вивчено вплив різних факторів на редокс-реакцію взаємодії періодат- і йодид-йонів (вплив кислотності середовища, концентрації реагентів, кінетики взаємодії, тощо) та генерацію аналітичного сигналу, знайдені оптимальні умови. Реакція проходить практично миттєво в середовищі сульфатної кислоти (оптимальна концентрація 0,01 M H_2SO_4), максимум світлопоглинання водного розчину при додаванні крохмалю спостерігається при 590 нм, межа виявлення періодат-йонів за 3S-критерієм складає 10 мкг/дм³, лінійність градуального графіка спостерігається до 4,6 мг/дм³. Пропонована методика є достатньо селективною і може бути використана для спектрофотометричного визначення періодат-йонів у різноманітних об'єктах.

РАЗРАБОТКА И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕН- ГУАНИДИНА ХЛОРИДА В ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ ПРЕПАРАТАХ

Е.А. Чеброва, Т.С. Чмиленко, Ф.А. Чмиленко

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,
49010, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72;
e-mail: ekaterinachebrova@mail.ru*

Возможность направленной химической модификации в сочетании с экологической безопасностью полиэлектролитов на основе полигексаметиленгуанидиний хлорида (ПГМГ) обуславливают их широкое применение в медицине, текстильной и бумажной промышленности, процессах разделения и концентрирования органических веществ и ионов металлов. Наиболее распространенные спектрофотометрические методики определения ПГМГ в водных растворах дезинфицирующих препаратов (ДП), основанные на явлении образования ассоциатов: ПГМГ-органический реагент, не всегда пригодны для определения низких концентраций ПГМГ, длительны и затратны.

Разработана методика определения массовой доли ПГМГ ($w_{\text{ПГМГ}}$, %) в растворе «Полидез» методом автоматического потенциометрического титрования. Установлено, что применение автоматической регистрации точки эквивалентности (автотитратор 702 SM Titrino), позволяет сократить время анализа (в 6 раз), за счет минимизации стадии пробоподготовки удается улучшить прецизионность определения, уменьшить величину неопределенности анализа (при $P=95\%$, $n=3$, таблица 1).

Таблица 1

Основные характеристики	Определение $w_{\text{ПГМГ}}$, % в растворе «Полидез»		
	Потенциометрическое		Спектрофотометрическое
	Визуальное	Автоматическое	
Интервал определяемых концентраций, моль/л	10^{-6} - 10^{-4}	10^{-6} - 10^{-4}	10^{-8} - 10^{-4}
Прецизионность, %	0,009	0,002	0,015
Неопределенность, %	0,80	0,40	1,12
Продолжительность, мин	20	10	60

Валидационные характеристики автоматического потенциометрического определения ПГМГ в растворе «Полидез» позволяют судить о достоверности полученных результатов и возможности внедрения данной методики в практику научно-исследовательских и производственных лабораторий для контроля содержания основного вещества (ПГМГ) в дезинфицирующих препаратах.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ АКТИВУЮЧИХ ДОМІШОК САМАРІЮ У КРИСТАЛАХ $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}$

Івкова Т.І.¹, Якубовська Г.Г.², Брильова К.Ю.¹, Шеїна Т.В.¹, Беліков К.М.¹

¹ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАНУ, ivkova@isc.kharkov.com

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ,
м. Харків, 61001, просп. Леніна, 60; yakubovskaya@isc.kharkov.com

Проведення пошуку оптимальних умов зрощування кристалів $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}$ призводить до необхідності розробки чутливих методів контролю концентрації домішок самарію в синтезованому матеріалі. Метою роботи було дослідження, спрямоване на розробку спектрофотометричного (СФМ) методу визначення загального вмісту добавок самарію в $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}$. В якості аналітичної форми обрано комплекс Sm^{3+} з хлорфосфозано III (ХФЗ). Як і у разі з іншими іонами церієвої підгрупи, комплекс, що утворюється у кислому середовищі ($\text{pH} < 2,0$), має склад (1:1) з максимумом поглинання при 675-680 нм. Для переведення зразків ZnWO_4 у розчин їх обробляли при слабкому нагріванні на протязі 30-40 хв розбавленим розчином хлорної кислоти. Для розчинення WO_3 , що виділювався, додавали розчин NaOH . При нагріванні у розчині утворюються малорозчинні паравольфраматні іони з співвідношенням $\text{Me}_2\text{O} : \text{WO}_3 = 1:2,4$ ($5\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$, де $\text{Me} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$). Для утримання аніонів ізополівольфраматів у розчині використовували цитрат натрію, що призводить до деполімерізації полівольфраматів. При цьому утворюються 5- або 6-членні гетероциклічні внутрішньокмплесні складні ефіри вольфрамової кислоти. За умов підтримки у розчині оптимального значення кислотності ($\text{pH} 1,2 \pm 0,3$) та при подальшому додаванні лимонної кислоти (0,1 моль/л) визначенню самарію з ХФЗ не заважає присутність іонів цинку та вольфраму з граничним масовим співвідношенням $\text{Eu} : \text{W} : \text{Zn} = 1:100:200$. Лінійна залежність між концентрацією самарію та світлопоглинанням комплексу знаходиться в області концентрацій від $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л Sm^{3+} і характеризується значеннями відносного стандартного відхилення S_r 0,15...0,07 ($P=0,95$, $n=3-6$). Близькі до одиниці значення коефіцієнтів кореляції градувальних графіків для визначення самарію у відсутності та у присутності ZnWO_4 вказують на правильність вибору лінійної моделі апроксимації та підтверджують незначний вплив елементів основи на результати аналізу. Перевірка правильності визначення самарію за схемою «введено-знайдено» показує незначимість систематичних похибок, розрахованих за t -критерієм ($P = 0,95$) при відповідному числі ступенів свободи.

Було проаналізовано три різних кристали $\text{ZnWO}_4 : \text{Sm}$, зрощених методом Чохральського з розплаву у платиновому тиглі при температурі 1200 °С. Співставлення результатів СФМ аналізу з даними інших фізико-хімічних методів (ICP-AES та ICP-MS) підтвердило правильність розробленого методу. Завдяки аналітичним даним було відпрацьовано оптимальні умови синтезу, досліджено розподіл домішок Sm^{3+} -іонів вздовж кристалічної булі в умовах рівноважної кристалізації та встановлено вплив допанта самарію на спектральні та сцинтиляційні характеристики синтезованого матеріалу.

БИОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛО- ТОНОСНЫХ РУД

Ш.С. Малашхия, Н.Н. Ломидзе, М.Ш. Канделаки, Л.Г. Картвелишвили

*Тбилисский Государственный Университет им. И.Джавахишвили.
Кавказский Институт Минерального сырья им. Ал. Твалчредзе*

Болнисская рудоносная система представляет собой сегмент единой (Закавказско-Турецко-Болгарско-Югославской) рудоносной системой, которая характеризуется спектром генетически тесно связанных медно-порфировых, золото-монопалиметаллических, колчеданнобарит-золото-полиметаллических, золото-медно-кварцитовых руд.

При переработке золотоносных сегментов, как обычно, применяют метод кучного выщелачивания, при котором для растворения золота, как правило, применяют цианидные соединения. После отделения от рудного массива золотосодержащего раствора остаются хвосты. Под влиянием атмосферных явлений происходит испарение и просачивание цианидов в атмосферу и водные артерии, поэтому, оставшиеся после выщелачивания хвосты представляют собой факторы, отрицательно влияющие на экологические условия.

Для контроля уровня влияния цианидов на окружающую среду важным моментом является разработка методов мониторинга вредных факторов. Проведены исследования с целью установления индикаторов оценки безопасности уровня загрязнения при переработке золотоносных руд с применением микроорганизмов.

Известно, что организмы реагируют на изменение окружающей среды своим присутствием или отсутствием, изменением внешнего вида, химического состава. При мониторинге загрязнения экосистемы организмы дают более полную и комплексную информацию, чем другие методы индикации. Живые организмы всегда обитают в среде строго определенного химического состава. Если нарушается этот состав, организм через некоторое время подает соответствующий сигнал. Устанавливаются связи характера или интенсивности ответного сигнала с количеством определенного компонента.

В качестве индикаторов применяются микроорганизмы. Ответный сигнал может быть выражен изменением характера поведения, интенсивности роста, степени метаморфизма, биоэлектрической активности, скорости размножения, объемом накопления биомассы, pH среды и др.

Методикой исследования были предусмотрены применение штаммов "Pseudomonas Fluorescens", которые могут функционировать в цианидосодержащих веществах. Определение закономерности индикации уровня проводились по двум индикаторам: по скорости размножения и объему накопления биомассы в зависимости от уровня содержания цианидов в промхвостах.

Аналіз біологічно активних сполук та
лікарських засобів

Analysis of bioactive compounds and
pharmaceuticals

Усні доповіді

Oral Lectures

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІФЕНОЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ 18-МОЛІБДОДИФОСФАТУ

Т.О. Денисенко¹, А.Б. Вишнікін¹, Л.П. Циганок¹

¹Дніпропетровський національний університет імені О.Гончара,
49010, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, danil_denisenko@mail.ru

Фенольні сполуки є практично обов'язковою складовою частиною рослинних об'єктів. Широке використання фенольних сполук рослинного походження в фармацевтичній, косметичній, харчовій промисловості зумовлено їх комплексною корисною дією на здоров'я людини, зокрема, на серцево-судинну систему. Також вони виявляють антиракову активність, мають протизапальний ефект, антиалергічну та противірусну дію.

Для визначення поліфенолів широко використовують спектрофотометричний метод, який ґрунтується на реакції утворення комплексів поліфенолів з хлоридом алюмінію, але він є придатним для визначення тільки певної групи фенолів, зокрема, серед флавоноїдів це флавоноли і флаво-ни [1].

Головним методом оцінки загального вмісту фенолів є метод Фоліна-Чокальтеу [2]. Для проходження реакції необхідно створювати сильнолужне середовище (рН 11,4). Суттєвим недоліком цього методу є його неспецифічність відносно великої кількості відновників, таких як аскорбінова кислота, тіоли, монофеноли, деякі амінокислоти, відновлюючі сахари та інші речовини.

Нами запропоновано використовувати для достатньо селективного визначення поліфенолів новий реагент – 18-молібдодифосфорний гетерополікомплекс (18-МФК).

Поліфеноли реагують у достатньо повній мірі з 18-МФК тільки у лужному середовищі при рН>7, при цьому утворюються інтенсивно забарвлені гетерополісині. У надлишку реагенту у спектрах поглинання присутній максимум при 820 нм, що свідчить про утворення двохелектронної гетерополісині.

Швидкість реакції відновлення 18-МФК залежить від концентрації реагенту і кислотності розчину. Для повного окиснення кверцетину при концентрації 18-МФК $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л необхідно приблизно 10 хвилин, а при збільшенні концентрації реагенту до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л реакція закінчується менш ніж за одну хвилину.

У якості робочого нами обрано рН 7,4. За таких умов реакція 18-МФК з флавоноїдами та більшістю представників інших класів поліфенолів є простою, швидкою, кількісною, селективною, добре відтворюваною та високочутливою. 18-МФК, на відміну від реактиву Фоліна, не можна використовувати у сильнолужному середовищі, тому що він гідролізує за таких умов набагато швидше. В запропонованих умовах визначенню поліфенолів у порівнянні з реактивом Фоліна заважає обмежена кількість речовин.

При рН 7,4 більшість монофенолів не реагують з 18-МФК, тим самим визначення стає селективним по відношенню до поліфенолів. При аналізі рослинних об'єктів найбільш суттєвим є вплив на визначення поліфенолів більш сильних відновників (аскорбінової кислоти та тіолів). Перевагою методу з використанням 18-МФК є те, що при зміні кислотності можна врахувати частку цих речовин. При проведенні реакції при рН 4,5 даний метод дозволяє визначати тільки ці сильні відновники.

Реакція 18-МФК з більшістю поліфенолів характеризується високою швидкістю. Виключенням з цієї закономірності є взаємодія з танінами та катехінами. Для повного окиснення цих речовин при рН 7,4 необхідно приблизно 90 хвилин. А проведення реакції при рН 9,5 дозволяє скоротити цей час до 15 хвилин.

Розроблена методика була апробована для визначення поліфенолів в фармацевтичних і рослинних препаратах, а також у напоях (чай). У більшості випадків результати, отримані запропонованою методикою дуже добре корелювали ($R^2 > 0,96$) з результатами, отриманими методами, які використовують $AlCl_3$ і реактив Фоліна. Знайдені відмінності пояснюються різною реакційною здатністю тих чи інших речовин щодо вищезгаданих реагентів.

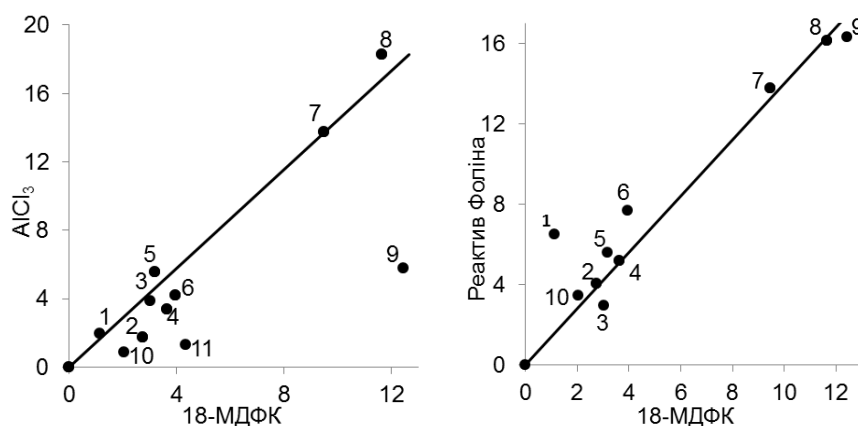


Рис. 1. Порівняння вмісту поліфенолів в рослинних об'єктах, з використанням спектрофотометричних методик. А – реагенти алюміній хлорид та 18-МФК, коефіцієнт кореляції 0.953; Б – реагенти реактив Фоліна та 18-МФК, коефіцієнт кореляції 0.969. 1. «Мікстура від кашлю, дит.», мг/г порошку; 2. «Настойка глоду», мг/10 мл; 3. «Ротокан (Rotocanum)», мг/мл; 4. «Календула настойка», мг/10 мл; 5. «Солодка корінь, сироп», мг/10 мл; 6. «Софора японська, настойка», мг/мл; 7. «Гінкофар», мг/табл.; 8. «Фламін таб 0,05 г», мг/табл.; 9. «Кратал», мг/табл.; 10. Чай зелений «Кволіті» (спиртова витяжка), г/100 г сухої речовини; 11. «Ascorutin tablet», мг/табл.

Таким чином, 18-МФК може бути успішно застосований при оцінці загального вмісту поліфенолів у рослинних об'єктах, враховуючи домінування в них цих речовин.

1. Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M., Meth. Enzymology, 1999, 299, P. 152–178.
2. Jurd L., Photochemistry, 1969, 8, P. 445–462.

РОЗРОБКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННИХ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МЕФЕНАМІНОВОЇ ТА ФЕНІЛАНТРАНІЛОВОЇ КИСЛОТ

О. Ю. Матвійчук, Ж. О. Кормош

*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43000, Луцьк, просп. Волі, 13; e-mail: Oksana__M@ukr.net*

Застосування мембранних потенціометричних сенсорів для прямого аналітичного визначення органічних речовин у порівнянні з іншими методами має багато переваг. Тому метою даного дослідження є розробка і порівняння потенціометричних мембранних сенсорів для визначення мефенамінової (МЕФ) та фенілантранілової (ФЕН) кислот у фармпрепаратах або змивних водах. Розроблено двохшарові мембрани, що покращило електрохімічні характеристики електродів у порівнянні з класичними одношаровими.

Електродоактивними речовинами (ЕАР) мембранних ПВХ електродів були іонні асоціати (ІА) МЕФ та ФЕН із основними барвниками (ОБ) різних класів, таких як родамінові (родамін 6Ж, родамін С, бутілродамін), трифенілметанові (кристалічний фіолетовий, метиловий фіолетовий, метиловий голубий, бриліантовий зелений та ін.), поліметинові (астрафлосин), тіазинові та анілінові. Такі ІА отримували шляхом осадження із розчинів МЕК чи ФЕН із барвниками з наступним фільтруванням, промиванням та осушуванням осаду за кімнатної температури.

До складу мембрани за рекомендаціями IUPAC входили ПВХ, ЕАР, пластифікатор (трикрезилфосфат (ТКФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), динонілфталат (ДНФ) або дибутилсебацінат (ДБС)). При виготовленні двохшарових мембран використовували також ІА перхлорату (ClO_4^-) із відповідними барвниками. У двохшарових мембранах половину вмісту ІА, оптимізовану для класичної мембрани, замінювали на ІА ClO_4^- із тим же ОБ, і формували в окремий шар. Такі електроди дають кращі характеристики за лінійністю, крутизною та чутливістю, а, також, володіють кращою селективністю.

Встановлено, що оптимальні хіміко-аналітичні характеристики, у переважній більшості, мають мембрани пластифіковані ТКФ та ДБФ із їх вмістом 65-70% (ваг.) та вмістом ЕАР 10 - 15% (ваг.). Кращими ЕАР є ІА трифенілметанових, родамінових та поліметинових барвників, що пояснюється ступенем делокалізації зарядів у їхніх молекулах. Робочий діапазон кислотності середовища залежить від природи ЕАР, проте для більшості мефенамат- та фенілантранілат-чутливих електродів є лінійним у діапазоні 8,5 – 11,0 (робочий рН $9,0 \pm 0,1$). Практично всі електроди високо селективні до ряду неорганічних (Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} та ін.) та деяких органічних іонів (саліцилатів, бензоатів, ацетатів). Виявлена перехресна чутливість розроблених сенсорів, що є перспективним для розробки мультисенсорних систем типу «електронний язик» на їх основі.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНТИГЕЛЬМІНТНИХ ЗАСОБІВ

Н.В. Зубеня, Ж.О. Кормош, С.І. Корольчук

*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025, Луцьк, просп. Волі, 13; e-mail: Nati_26@ukr.net*

Аналітична хімія вирішує численні наукові, технічні проблеми, постійно розвивається, що характеризується підвищенням чутливості. Одним із важливих питань аналітичної хімії є кількісне визначення азотовмісних органічних речовин у продукції медицини та фармації. Зважаючи на те, що лікарські препарати (таблетки, суспензії) є складними багатокомпонентними системами, у яких присутні окрім біологічно активних речовин супутні та допоміжні компоненти, тому їх аналіз є складним багатостадійним процесом. Вирішення цієї проблеми можливе при використанні електрохімічних методів аналізу (пряма потенціометрія, потенціометричне титрування) у яких хороша відтворюваність, достатня чутливість, селективність, експресність.

Левамізол – білий аморфний або кристалічний порошок із характерним запахом; як антигельмінтний засіб, завдяки своїм перевагам над іншими препаратами цієї групи широко використовується у медицині.

Показана можливість застосування іонних асоціатів (ІА) левамізолу із еозином, йодеоозином та ТФБ як електродо-активна речовина (ЕАР) пластифікованих іон-селективних електродів (ІСЕ) і створення на цій основі потенціометричних сенсорів для визначення левамізолу.

ІА отримали методом осадження при змішування розчину левамізолу ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) із розчинами еозину, йодеоозину, ТФБ у співвідношенні 1:1. Вивчали електродні характеристики ІСЕ оборотніх до левамізолу. Встановили, що функція $E = f(-\lg C)$ лінійна в інтервалі концентрацій 10^{-1} – 10^{-5} моль/л, а чутливість електродів зменшується в ряду ІСЕ на основі протіонів ТФБ > еозин > йодеоозин. Серед факторів, що визначають оптимальні електродні характеристики ІСЕ домінантними є природа ЕАР, мембранного розчинника-пластифікатора та визначуваних речовин. Встановлено, що при вмісті 3–10% ІА в ПВХ мембрані кут нахилу градувальних залежностей становить 40–57 мВ/рС, а межа виявлення досягає $n \cdot 10^{-6}$ моль/л. Кращими електро-аналітичними характеристиками володіють мембрани пластифіковані трикрезилфосфатом (ТКФ), динонілфталатом (ДНФ), диетилфталатом (ДЕФ). Час життя левамізол-чутливих сенсорів складає в середньому 3–4 місяці. Час відгуку встановлюється за 5–10 с для розчинів із концентрацією 10^{-1} – 10^{-4} моль/л та 15–25 с для 10^{-5} – 10^{-7} моль/л. Робоча область кислотності функціонування левамізол-чутливих сенсорів лежить в межах рН 3 – 7.

Запропоновані сенсори надійно працюють у широкому діапазоні рН, мають довгий час життя, малий час відгуку, стабільний потенціал, широкий діапазон лінійності електродної функції.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В БИОТЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

М.М. Скринник

*Публичное акционерное общество "Фармак",
04080, Киев, ул. Фрунзе, 63, e-mail: max.skrynnyk@gmail.com*

Хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются стойкими загрязняющими веществами (СОЗ) антропогенного происхождения. Их отличительные свойства – высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов – обуславливают большой интерес к определению этих соединений в объектах окружающей среды и продуктах питания. Большую угрозу ПХБ представляют для водных экосистем, в которых они способны накапливаться в донных отложениях и тканях гидробионтов. В организм человека ПХБ попадают, в основном, с питьевой водой и продуктами питания.

Эти соединения вследствие липофильности способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов, концентрироваться по трофической цепи и, в конечном итоге, накапливаться в организме человека и вызывать различные заболевания.

Систематические данные относительно идентификации ХОП и ПХБ и об уровнях их содержания в воде весьма ограничены. В последнее время получены данные высокoeffективными и высокоинформативными физико-химическими методами анализа, например методами высокoeffективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и хромато-масс-спектрометрии. Для оценки угрозы для человека и водных экосистем, которую представляют ХОП и ПХБ, выполнено их извлечение из мышечной ткани рыбы методом ускоренной жидкостной экстракции и получены достоверные результаты о содержании этих соединений. Показано препаративное выделение копланарных ПХБ из мышечной ткани рыбы бассейна р. Днепр методом ВЭЖХ. Из соединений данного класса к самым токсичным относятся копланарные ПХБ. В водных экосистемах вклад копланарных ПХБ (диоксиноподобных веществ) в общую токсичность в диоксиновом эквиваленте превосходит вклад полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ) вместе взятых. Хотя индексы эквивалентной токсичности копланарных ПХБ на порядки ниже, чем ПХДД и ПХДФ, их концентрация в тканях гидробионтов и донных отложениях существенно выше и достигают уровня значений ppm , ppb и ppt (мг/кг, мкг/кг, нг/кг сухого веса). Их вклад в общую диоксиновую токсичность в тканях гидробионтов может достигать 75-80%. Остальные 20-25 % приходится на долю ПХДД и ПХДФ. Токсичность 12 копланарных ПХБ на порядки превосходит токсичность всех остальных изомеров.

Содержание ХОП и ПХБ в биоте характеризует их биодоступность. Проведена оценка биодоступности СОЗ: получены результаты превышения их критического уровня, фактора биоконцентрирования ХОП и ПХБ для мышечной ткани рыбы и диоксинового эквивалента ПХБ для биоты за период 2003-2014 гг. в водных системах Украины.

Стендові доповіді
та заочна участь

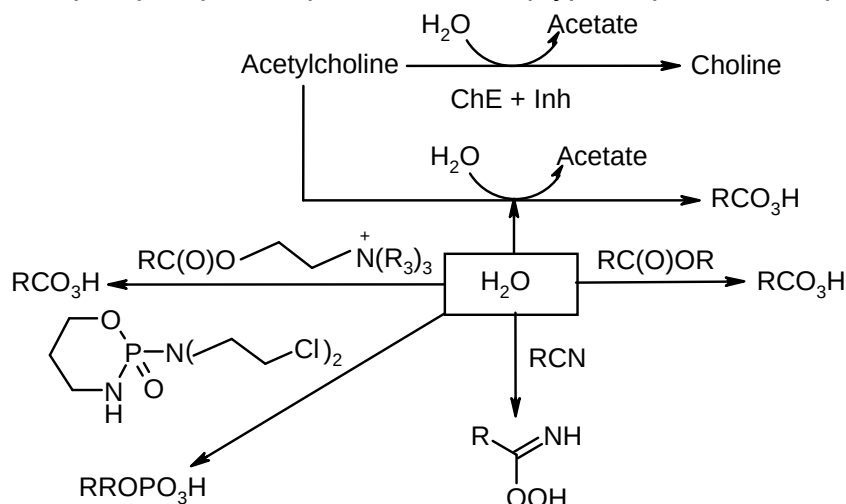
Poster Presentations

ЗАСТОСУВАННЯ РЕАКЦІЙ ПЕРГІДРОЛІЗУ ТА ПЕРОКСОКИСЛОТНОГО ОКИСНЕННЯ У ФАРМАЦЕВТИЧНОМУ АНАЛІЗІ

М.Є. Блажеєвський, Л.С. Криськів

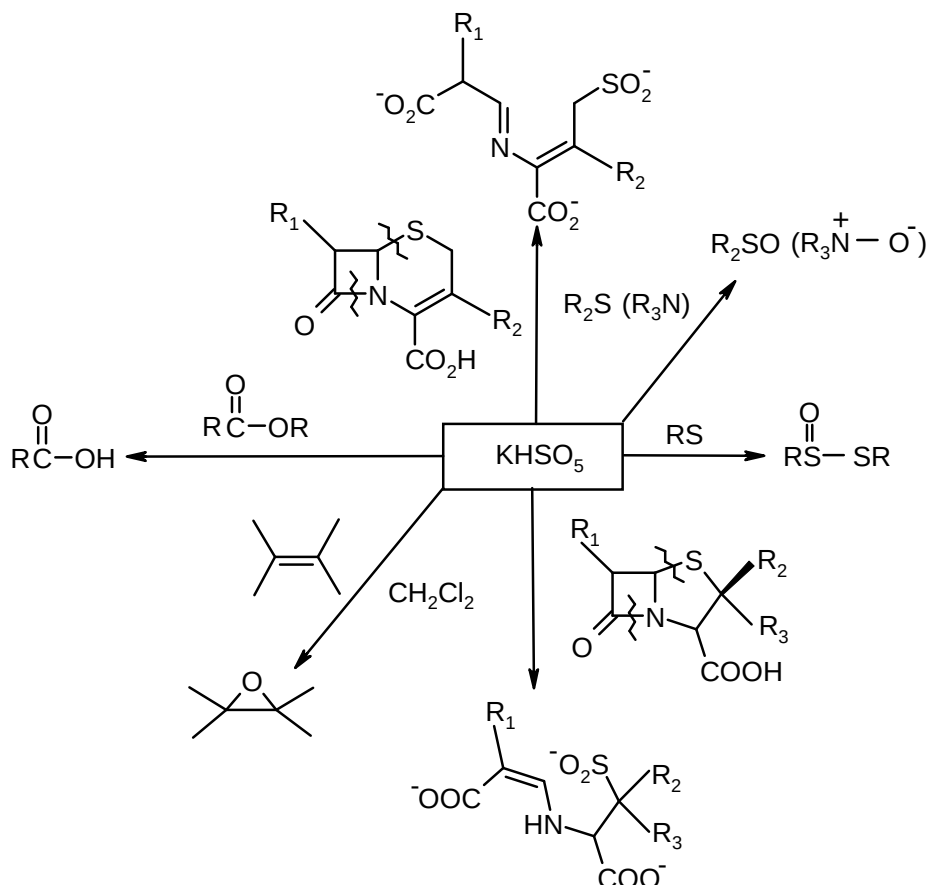
Національний фармацевтичний університет,
61168, Харків, вул. Блюхера, 4; e-mail: Blazejowski@ukr.net

Вивчена кінетика та механізм реакцій пергідролізу (з надлишком гідроген пероксиду в слабко лужному середовищі) лікарських препаратів. Показана можливість їх застосування в практиці фармацевтичного аналізу. *Об'єкти*: естери карбонових кислот: аспірин, ацелізін, спазмолітин, арпенал, триацетин, ацетилхолін (Acetylcholine), суксаметоній хлорид, зопіклон. Естери (аміди) фосфатної кислоти: циклофосфамід та ін. Нітрили: сукцинонітрил, ацетонітрил. Ангідриди: сукцинатної, глутарової, малеїнової кислот. Інгібітори (Inh) холінестераз (ChE): ЧАС (декаметоксин (Аурисан), малатіон (Педилін®).



Методи: кінетико-СФМ, флуориметричний, хемілюмінесцентний.

Вивчена кінетика, з'ясована стехіометрія та встановлений механізм реакцій пероксокислотного окиснення та пергідролізу за участю KHSO_5 пергідролізу. Показана можливість аналітичного застосування їх в практиці фармацевтичного аналізу. *Об'єкти*. Сульфіді органічні, S-оксиди та бета-лактами: метіонін (таблетки), димексид (гель), цефалоспорини, (цефалексин, цефазолін, цефотаксим, цефадроксил), пеніциліни, (бензилпеніцилін, феноксиметилпеніцилін, оксацилін, ампіцилін, амоксицилін, тикарцилін); фентіазини (хлорпромазин, прометазин, ридазин, перфеназин). Алкалоїди та місцеві анестетики: кодеїн, атропін, скополамін, лідокаїн, тримекаїн, димедрол, трамадол. Естери: аспірин, ацелізін. Етерні та жирні олії, їх компоненти: терпентинна олія, скипидар (мазь), (лимонен, пінен), анісова олія, (*trans*-анетол), гвоздична олія (евгенол, «Эвгенол стоматологический»), ліналоол, ліналілацетат, мірцен, оливкова олія, льняна олія (Лінетол), естери олеїнової, лінолевої, ліноленової та арахідонової кислот (Бієн-капсули) (визначення ступеня ненасиченості (кисневого числа в перерахунку на йодне) етерних олій).



Методи: обернене йодометричне титрування, кінетико-СФМ, непряма СФМ, осцилографічна полярографія, вольтамперометрія. За матеріалами досліджень опубліковано понад 50 наукових статей та отримано 5 патентів.

Blazheyevskiy M., Karpova S.P., Kabachny V.I. J. Chem. Pharm. Research, 2013, 5, P. 637-643.

Blazheyevskiy M.Y., Labuzova Y.Y. J. Chem. Pharm. Research, 2013, 5, P. 115-121.

Blazheyevskiy M., Krysiw L. J. Chem. Pharm. Research, 2013, 5, P. 102-107.

Blazheyevskiy M.Y., Agafonov O. M., Moroz V. P., Ivashura M. M. J. Chem. Pharm. Research, 2014, 6, P. 1286-1293.

Блажеєвський Н.Є., Лабузова Ю.Ю. Ж. аналит. хімії, 2014, 69(4).

Блажеєвський М.Є., Криськів Л.С. Фармацевтичний журнал, 2012, 6, С. 67-73.

Блажеєвський М.Є., Криськів Л.С. Пробл. екол. та мед. генетики і клін. імунол, 2014, 1(121), С. 189-196.

Пат.№ 61527. МПК А61К 31/43 (2006.01). Спосіб кількісного визначення пеніцилінів// М.Є. Блажеєвський, С.П. Карпова. Заявл. 13.12.2010; Опубл.25.07.2011, Бюл. № 13.

Пат.№ 63351. МПК А61К 31/43 (2011.02088). Спосіб кількісного визначення цефалоспоринов// М.Є. Блажеєвський, Ю.Ю. Лабузова. Заявл. 22.02.2011; Опубл.10.10.2011, Бюл. № 19.

Пат.№ 65526. МПК А61К 31/43 (2006.01). Спосіб кількісного визначення третинних амінів// М.Є. Блажеєвський, Я.Ю. Анацька. Заявл. 10.05.2011; Опубл.10.12.2011, Бюл. № 23.

Пат.№ 72208 МПК G01N 33/00 (2012.01). Блажеєвський М.Є. Спосіб кількісного визначення похідних фентіазину// М.Є. Блажеєвський О.І. Шлюсар, Заявл. 03.02.2012; Опубл.10.08.2012, Бюл. № 15.

Пат.№ 86515 МПК А 61К 31/00, G01N 33/00 (2013.01). Блажеєвський М.Є. Спосіб кількісного визначення цефалоспоринов// М.Є. Блажеєвський, Ю.Ю. Лабузова, Заявл. 11.11.2012; Опубл.10.01.2014, Бюл. № 1.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В СИСТЕМЕ ВОДА - МИЦЕЛЛЯРНАЯ ФАЗА TRITON X-100 ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОМУТНЕНИЯ

О.Г. Макуха, В.А. Дорощук

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01033, Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: Makukha_O@ukr.net*

Мицеллярная экстракция фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) широко используется для концентрирования ионов металлов, органических токсикантов и биологически-активных веществ. Мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов характеризуется достижением высоких коэффициентов абсолютного концентрирования, эффективным сочетанием с основными физико-химическими методами определения, возможностью извлечения гидрофильных и гидрофобных соединений. Однако в большинстве случаев, опубликованные в литературе работы касаются закономерностей мицеллярной экстракции именно гидрофобных соединений. В отличие от этого, возможности мицеллярной экстракции фазами НПАВ по отношению к веществам гидрофильной природы практически не изучены. С нашей точки зрения, извлечение и концентрирование гидрофильных субстратов относится к одним из наиболее актуальных заданий современной аналитической химии.

В работе исследовано межфазное распределение природных L-аминокислот в системе вода - мицеллярная фаза неионного ПАВ Triton X-100. Гидрофильные свойства выбранных аминокислот в полном объеме позволили проследить влияние основных факторов на эффективность мицеллярно-экстракционного извлечения таких субстратов. В работе были измерены степени извлечения и коэффициенты распределения 17-ти аминокислот, определено влияние концентрации НПАВ и кислоты на параметры межфазного распределения. Показано, что максимальные степени извлечения аминокислот достигаются в условиях существования их цвиттер-ионных форм.

Установлено влияние дескрипторов свойств аминокислот – коэффициента распределения аминокислот в системе вода - октанол, величины hydrophathy-index, общей молекулярной поверхности, полярности, способности к образованию водородных связей, молекулярной рефракции, электроотрицательности молекул и констант кислотности боковых цепей на параметры распределения аминокислот между водой и мицеллярной фазой НПАВ. Оценку вклада каждого из перечисленных факторов или их совместного влияния проводили путем построения линейных регрессий различных типов с последующим сравнением коэффициентов и метрологических свойств полученных уравнений. Для описания мицеллярной экстракции аминокислот предложено ряд уравнений, которые позволяют прогнозировать коэффициенты распределения аминокислот между водой и мицеллярной фазой НПАВ. Полученные результаты позволяют эффективно конструировать мицеллярно-экстракционные системы с заданными свойствами в аналитических целях.

NEW DUAL-FLUORESCENCE AMINO ACID SITE-SELECTIVELY REPORTS ON THE INTERACTION OF NC(11-55) PEPTIDE WITH NUCLEIC ACIDS AND WITH LIPID MEMBRANES

M. Sholokh^{1,2}, O. Zamotaiev², V. Postupalenko¹, L. Richert¹, A. Klymchenko¹,
O. Zaporozhets², V. Pivovarenko², Y. Mély¹

¹Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie, UMR CNRS 7213,
Université de Strasbourg, Faculté de Pharmacie, 74 Route du Rhin, 67401
Illkirch Cedex, France; e-mail: marianna.sholokh@unistra.fr

²Kyiv National Taras Shevchenko University,
01033, Kyiv, 64 Volodymyrska street

The nucleocapsid protein NC is highly conserved in HIV-1 strains and plays key roles all along the viral life cycle. NC functions mostly rely on its RNA - and DNA-chaperone properties that enable it to rearrange nucleic acids into their most thermodynamically stable structures. Recently, lipid membranes were also reported as a binding platform for NC, being involved in several NC-mediated viral steps¹. In order to further understand the mechanism of NC interaction with different intracellular targets, a sensitive fluorescent marker was highly needed.

Non-natural amino acids are important tools for site-selective probing of peptide properties. Dual-fluorescence amino acids containing 3-hydroxyflavone (3HF) fluorophore have shown their exquisite environment sensitivity in peptide-oligonucleotide complexes, or in peptide interaction with cell membranes. However, current probes are limited by the ranges of sensitivity they are capable to follow, being effective in water or in lipid media only. Here we present a universal fluorescent amino acid FOMaa (Figure 1), based on 3HF fluorophore, which gives a high-amplitude response both in water and in lipid surroundings². This feature allowed us to quantify the hydration at the level of the Ala30 and Trp37 residues of NC alone or in complex with DNA and RNA targets, as bound to lipid membranes. Time-resolved fluorescence measurements further enabled us to define and attribute the protein conformations in the various complexes.

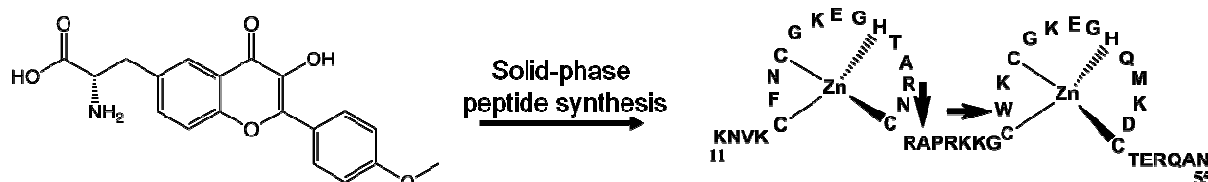


Figure 1. Flavonol-4'-OxyMethyl amino acid (FOMaa) incorporated into NC (11-55) peptide, the substituted positions are shown by black arrows.

Kempf N., Postupalenko V., Bora S., El Meshri S., Didier P., Arntz Y., de Rocquigny H., Mély Y., 2014, submitted.

Zamotaiev O., Postupalenko V., Shvadchak V., Pivovarenko V., Klymchenko A., Mély Y., Bioconjugate chem, 2011, 22, P.101–107.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 4-АМИНОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ В ТАБЛЕТКАХ «АМИНАЛОН» МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.В. Ткаченко¹, А.Ю. Ренкевич¹, А.Ю. Куликов²

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, кафедра химической метрологии, пл. Свободы 4, 61077 Харьков, Украина;

²ГП «Научно-экспертный фармакопейный центр качества лекарственных средств», Астрономическая 33, г. Харьков, Украина, 61085.

Аминалон - ноотропное средство, восстанавливает процессы метаболизма головного мозга, повышает продуктивность мышления, улучшает память, благоприятно влияет на восстановление движений и речи после нарушения мозгового кровообращения.

Действующее вещество – 4 - аминокбутановая кислота (рис.1)

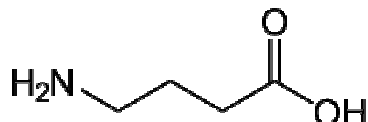


Рис. 1 4-аминобутановая кислота

В нормативной документации для количественного определения содержания основного действующего вещества в субстанции 4-аминобутановой кислоты (ГАБА) используют методику ВЭЖХ в сочетании с флуориметрическим детектором [1]. Так как ГАБА не поглощает в ультрафиолетовой области спектра, то для ее количественного определения методом ВЭЖХ проводят предколоночную дериватизацию.

В настоящее время все большей альтернативой методу ВЭЖХ для количественного определения веществ является метод ТСХ.

Фармакопея Европы для определения примеси ГАБА в субстанции алендроната натрия использует метод нормально - фазовой ТСХ в системе 1 - бутанол: вода: уксусная кислота (6:2:2 об) [2]. Данный способ определения предполагает использование органической подвижной фазы, работа с которой вызывает ряд сложностей, таких как: токсичность, специальные условия хранения и утилизации некоторых компонентов. Также время проведения анализа занимает около 2 часов. Однако данная методика не позволяет определять примесь ГАБА в готовых лекарственных формах из-за мешающего влияния вспомогательных веществ готового лекарственного средства.

Целью работы было разработать надежную и экспрессную методику количественного определения ГАБА в готовой лекарственной форме «Таблетки «Аминалон» методом мицеллярной тонкослойной хроматографии (МТСХ).

Определение ГАБА основывается на ее отделении от вспомогательных веществ готовой лекарственной формы с использованием метода

восходящей МТСХ, визуализация пятен путем реакцией с нингидрином и хроматодегситометрия полученных хроматографических пластинок. Для хроматографического определения использовалась ненасыщенная хроматографическая камера и мицеллярная подвижная фаза состава: 0.005 моль/л водный раствор Бридж-35, доведенный до pH 2.0 HCl. Время хроматографирования 20 минут; общее время анализа, включающее пробоподготовку, хроматографирование, проявление и количественное определение составляет 45 мин.

Для предлагаемой методики были проведены валидационные исследования: была исследована селективность методики; проверена линейность методики (коэффициент регрессии 0.9968); предел детектирования и количественного определения составляет 8.3 мг/мл и 25 мг/мл, соответственно. Относительное стандартное отклонение для методики количественного определения ГАБА в таблетках составляет около 1.0%.

1. C. Ballini, L.D. Corte, M. Pazzagli, M.A. Colivicchi, G. Pepeu, K.F. Tipton. *J. Neurochem.* 106 (2008) 1035-1043.
2. European Pharmacopoeia 6th ed. / Council of Europe. – France: Strasbourg, 2007. – 3310 p.

ВАЛІДАЦІЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУПІРТИНУ МАЛЕАТУ В ЗМИВАХ З ПОВЕРХНІ ФАРМОБЛАДНАННЯ

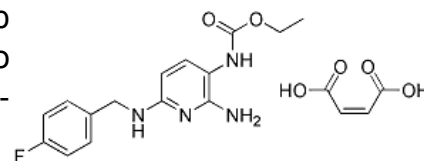
І.І. Леоненко¹, Ю.В. Скрипинець¹, Г.В. Анельчик², А.В. Єгорова¹,
Г.О. Федосенко²

¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86; e-mail: yegorova@interchem.com.ua
²ТДВ «ІНТЕРХІМ», 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86

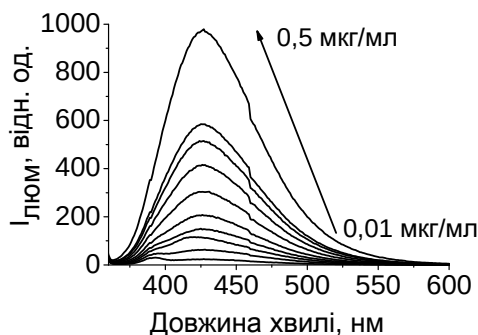
Флупіртину малеат (ФМ) являє собою анальгетик центральної дії, ефект якого якісно відрізняється від усіх використовуваних в клінічній практиці знеболюючих препаратів.

В етиловому спирті та в 0,1 М НСІ відбувається повне розчинення субстанції ФМ, але при цьому оптична густина розчину ФМ в етиловому спирті нижче, ніж у 0,1 М НСІ. Для подальших досліджень вибрано розчинення субстанції в 0,1 М НСІ, так як в цьому випадку $I_{\text{люм}}$ розчину ФМ максимальна.

Спектр поглинання ФМ у 0,1 М НСІ характеризується наявністю інтенсивних смуг в УФ-області спектра з максимумами при $\lambda = 245$ нм ($\epsilon = 1,23 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) та при $\lambda = 345$ нм ($\epsilon = 1,90 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Люмінесцентним методом визначено константу іонізації флупіртину ($pK = 5,71 \pm 0,03$). Спектр збудження люмінесценції розчину ФМ практично збігається з його спектром поглинання ($\lambda_{\text{збудж}} = 345$ нм). Зі збільшенням концентрації ФМ в середовищі 0,1 М НСІ спостерігається пряmlinійне збільшення його власної люмінесценції ($\lambda_{\text{люм}} = 427$ нм) в інтервалі від 0,01 до 0,5 мкг/мл ($y = 8,89 + 1954,25 x$; $R = 0,999$), де y – інтенсивність люмінесценції, а x – концентрація ФМ, мкг/мл. Межа виявлення становить 0,003 мкг/мл, що відповідає вимогам до очищення фармобладнання.



етиловий ефір [2-аміно-6-(4-фторбензіламіно)-піридин-3-іл] карбамінової кислоти малеат



Спектри власної люмінесценції розчинів ФМ

Розроблено просту та експресну методику високочутливого люмінесцентного визначення залишкових кількостей ФМ у змивах з поверхонь фармобладнання. Методика характеризується задовільними метрологічними характеристиками. Ступінь вилучення флупіртину малеату з аплікаторів та поверхонь фармобладнання складає більше 95%.

Розроблена методика може бути рекомендована для визначення залишкових кількостей ФМ при контролі якості очищення фармобладнання.

ЗАСТОСУВАННЯ АЗОБАРВНИКА ТРОПЕОЛІНУ О ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АМІДУ ТА ЕФІРІВ АМІНОБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ У СКЛАДІ ГОТОВИХ ЛІКАРСЬКИХ ФОРМ

М.Я. Смолінська, Г.Ю. Тесляр, М.В. Юркевич, Л.І. Котяш, М.Б. Смейко

*Державний науково-дослідний контрольний інститут ветеринарних
препаратів та кормових добавок,
79019, Львів, вул. Донецька, 11; e-mail: boiko_maria@ukr.net*

Похідні амінобензойної кислоти широко використовують у лікарській практиці з різними цілями. Зокрема, ефіри – бензокаїн, прокаїн, оксibuпрокаїн та проксиметакаїн відомі як ефективні знеболюючі засоби (анестетики) місцевої дії, прокаїнамід – як протиаритмічний лікарський засіб. У гуманній медицині застосовують прості однокомпонентні лікарські форми цих діючих речовин. У ветеринарній фармації використовують комплексні лікарські засоби, до складу яких додатково входять до чотирьох фармацевтичних субстанцій, зокрема, антибіотиків.

Для визначення вмісту основної речовини в субстанціях прокаїну, прокаїнаміду і бензокаїну такі фармакопеї, як Британська, Європейська та ДФУ, пропонують використовувати метод нітриметричного титрування, а для оксibuпрокаїну та проксиметакаїну – неводне титрування перхлоратною кислотою. Для аналізу ж готових лікарських форм з вмістом наведених фармацевтичних субстанцій Американська Фармакопея пропонує виключно метод ВЕРХ. Особливістю цих лікарських засобів, з точки зору аналітичної хімії, є низький вміст діючої речовини, що вимагає використання чутливих методів для контролю їх якості. Тому титриметричний метод практично не придатний для визначення вмісту анестетиків у ліках. Альтернативою хроматографічному визначенню є спектрофотометричний метод, який є значно дешевшим, доступнішим та експреснішим, і може використовуватись як рутинний метод в аналітичних лабораторіях. У періодичній науковій літературі для визначення вмісту анестетиків локальної дії пропонують використовувати різні методики – хроматографічні, електрохімічні, але найчастіше спектрофотометричні. Серед останніх – методики, що ґрунтуються на власному світлопоглинанні ароматичних амінів в УФ-ділянці спектру та на поглинанні світла у видимій ділянці спектру їх забарвлених сполук з органічними реагентами. Згідно з літературними даними, для визначення анестетиків не використовували барвників, хоча вони є поширеними аналітичними реагентами. Відомо про використання кислотного моноазобарвника тропеоліну О (ТрО) для визначення первинних ароматичних амінів – сульфаніламідів, тому метою цієї роботи було дослідження взаємодії *п*-амінобензойної кислоти (ПАБК), її амиду (прокаїнамід), трьох ефірів (бензокаїн, прокаїн, оксibuпрокаїн) та одного ефіру *м*-амінобензойної кислоти (проксиметакаїну) з ТрО для розробки нової спектрофотометричної

методики визначення цих первинних ароматичних амінів у готових лікарських формах із задовільними метрологічними характеристиками.

Встановлено, що діазосолі ефірів та амідів амінобензойної кислоти утворюють з ТрО сполуку синього кольору – діазобарвник, що характеризується максимумом світлопоглинання за $\lambda_{\text{max}}=590\text{--}600\text{ нм}$.

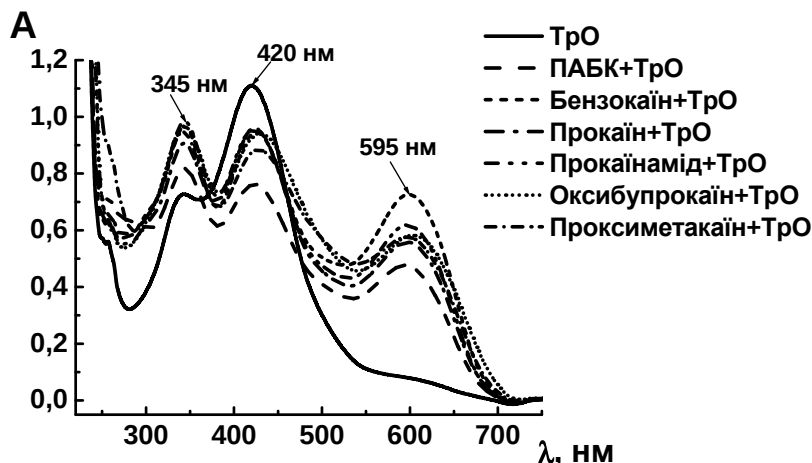


Рис. Електронні спектри світлопоглинання розчину ТрО та продуктів його взаємодії з ефірами та амідом амінобензойної кислоти. $C_{\text{HCl}}=1,0\text{ М}$; $C_{\text{аміну}}=3,0\cdot 10^{-5}\text{ М}$; $C_{\text{NaNO}_2}=3,0\cdot 10^{-3}\text{ М}$; $C_{\text{ТрО}}=6,0\cdot 10^{-5}\text{ М}$; $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}=0,01\text{ М}$; $\text{pH}=10,5\text{--}11,0$.

Діазотування амінів відбувається у середовищі $0,5\text{--}1\text{ М}$ хлоридної кислоти під дією понад 100-кратного надлишку натрій нітриту. Встановлено необхідність використання льодяної бані лише при аналізі комбінованих лікарських засобів. Азосполучення з барвником проходить у середовищі $0,01\text{ М}$ натрій тетраборату, максимальний аналітичний сигнал спостерігається при pH середовища $10,5\text{--}11,0$ при взаємодії ТрО з ПАБК, бензокаїном, прокаїном, прокаїнамідом та $11,0\text{--}11,5$ при взаємодії з оксibuпрокаїном та проксиметакаїном під дією 2-кратного надлишку ТрО.

Проведені дослідження дозволили встановити умови взаємодії ПАБК, її чотирьох ефірів та амиду, а також розробити нову методику їх спектрофотометричного визначення. Розроблена методика характеризується широкими межами лінійності концентрацій аналітів (до $1,5$ порядку), доволі високою чутливістю, співмірною з відомими спектрофотометричними методами визначення цих біологічно активних речовин.

Розроблені методики використано для визначення ароматичних амінів у готових лікарських формах, а саме – розчинах для ін'єкцій та очних краплях. Результати аналізів, одержані з допомогою розробленої методики з використанням ТрО узгоджуються із вмістом амінів, заявленим виробником, а також з результатами, отриманими методом нітритометричного титрування.

Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. В 2 ч.: Учебн. пособие. Ч. 2 – 4-е изд., перераб. и доп., М.: МЕДпресс-информ, 2007, 624 с.

Ятусевич А.И., Толкач Н.Г., Ятусевич И.А. и др. Лекарственные средства в ветеринарии. Справочник. Минск, 2006, 410 с.

Boiko M., Vrublevska T., Korkuna O., Teslyar G. Spectrochim. Acta A., 2011, 79A (2), P. 325–331.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИТЕТРАЦИКЛІНУ З ФУКСИНОМ З МЕТОЮ КОНТРОЛЮ ЙОГО ВМІСТУ У ЛІКАХ

О.Я. Коркуна¹, Л.В. Янчук¹, М.Я. Смолінська²

¹*Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6;
e-mail: olga_korkuna@yahoo.com*

²*Державний науково-дослідний контрольний інститут ветпрепаратів та кормових добавок, 79019, Львів, вул. Донецька, 11;
e-mail: boiko_maria@ukr.net*

Окситетрациклін (ОТЦ) – природний антибіотик групи тетрациклінів. Проявляє бактеріостатичну дію, активний проти грампозитивних та грамнегативних аеробних мікроорганізмів. Незважаючи на появу антибіотиків нових поколінь, ця група лікарських засобів не втрачає попиту і залишається на фармацевтичному ринку, особливо широко застосовується у ветеринарії. Безпечне та ефективне використання лікарських засобів потребує багаторівневого контролю їх якості на всіх етапах виготовлення, починаючи з синтезу субстанції та завершуючи отриманням готових лікарських форм. Контроль якості ліків вимагає застосування чутливих і селективних методів визначення вмісту діючих компонентів як в готових лікарських формах, так і їх залишкових кількостей у фізіологічних рідинах та тканинах.

Офіційними методами визначення окситетрацикліну є імуноферментний та хроматографічний. Основними недоліками цих методів є складність, висока вартість обладнання та реагентів, а також довготривалість аналізу. Спектрофотометрія досить обмежено застосовується у кількісному аналізі антибіотиків тетрациклінового ряду. Як реагенти у спектрофотометричних методиках визначення ОТЦ використовували натрій молібдат, 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозил, ураніл нітрат, та розчини солей іонів деяких металів, зокрема феруму (III), купруму (II), церій (III). Тому пошук нових перспективних доступних органічних реагентів для визначення окситетрацикліну є актуальним, оскільки спектрофотометричні методики як правило є простими та експресними.

Оскільки окситетрациклін має у своїй структурі декілька функціонально-аналітичних груп, зокрема аміно-, гідрокси- і карбонільну групи, тому можна очікувати що вони будуть брати участь у реакціях взаємодії із різними органічними реагентами. Зокрема ОТЦ може брати участь у реакції азосполучення. У зв'язку з тим, що спроби діазотувати сам окситетрациклін були неуспішними, а у літературі є наявні відомості про ідентифікацію окситетрацикліну з використанням діазореактиву, ми вирішили дослідити взаємодію окситетрацикліну з діазотованими реагентами, зокрема ми вибрали для досліджень фуксин, який містить три первинні аміногрупи. Реакцію діазотування фуксину ми проводили в середовищі 1 М хлоридної кислоти, яка руйнує фуксин із утворенням жовтої сполуки. Це означає, що утворюються простіші фрагменти фуксину. В процесі діазотування жовтий колір сполуки

зовсім зникав, а при азосполученні із окситетрацикліном утворювався продукт інтенсивного жовтого забарвлення. Отримані спектри світлопоглинання реагенту, його діазосолі та продукту взаємодії з ОТЦ, показали (рис.1), що після діазотування у фуксині пропадає інтенсивний максимум світлопоглинання самого барвника при 550 нм, натомість зберігається максимум при 280 нм. Після азосполучення солі діазонію із окситетрацикліном з'являється новий максимум світлопоглинання при 440 нм.

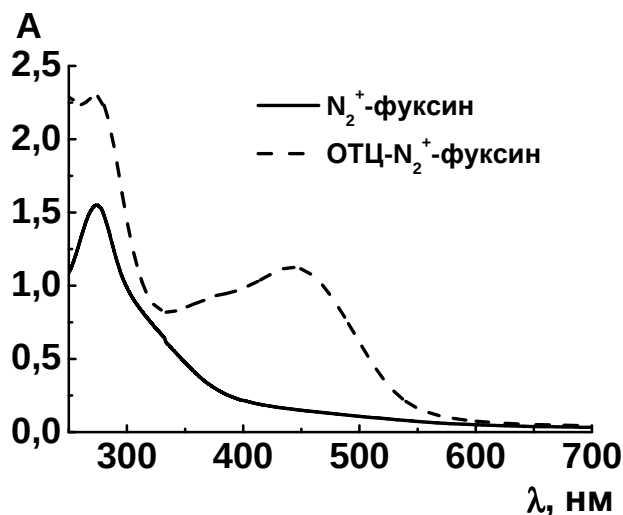


Рис. 1. Електронні спектри поглинання розчинів діазосолі фуксину та продуктів її взаємодії з окситетрацикліном. $C(\text{HCl})=1,0 \text{ M}$, $C(\text{ф})=6,37 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{NaNO}_2)=8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{ОТЦ})=8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{УБС})=0,01 \text{ M}$, $\text{pH}=10,5$.

Ми досліджували ефективність діазотування фуксину у середовищі хлоридної, фосфатної, сульфатної та ацетатної кислот. Як показали результати досліджень, діазотування фуксину найефективніше відбувається у середовищі хлоридної кислоти із концентрацією 0,8 – 1,0 М при кімнатній температурі під дією ≥ 10 -кратного надлишку натрій нітриту впродовж 10 хв. Під час проведення експерименту з'ясовано, що непрореагований надлишок нітрит-іонів не потрібно усувати із реакційної суміші, оскільки величина світлопоглинання максимуму при 440 нм навпаки зменшується. Такий ефект спостерігається тому, що нітрит одночасно нітрозує фрагменти деструкції фуксину, що викликає спряження електронної густини і підвищення усіх максимумів світлопоглинання сполуки.

Азосполучення діазотованого фуксину з ОТЦ відбувається у лужному середовищі при $\text{pH}_{\text{опт}} 10,5$ у середовищі 0,01 М УБС. з використанням 1,3 надлишку ОТЦ стосовно фуксину, оскільки в процесі деструкції фуксину в кислому середовищі утворюються три рівноцінні фрагменти молекули фуксину, аміно-групи яких успішно діазотуються та вступають в подальшу реакцію азосполучення з ОТЦ. Величина аналітичного сигналу лінійно залежить від концентрації окситетрацикліну у розчині в інтервалі концентрацій $1,0 - 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Отриманий продукт не змінює свого світлопоглинання понад три годин. На основі отриманих результатів розроблено спектрофотометричну методику визначення окситетрацикліну з фуксином у лікарських засобах.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF MAGNESIUM MONOPEROXYPHTHALATE BY VOLTAMMETRY AT CARBOSITALL ELECTRODE

M.Ye. Blazheyevskiy, O.O.Mozgova

National University of Pharmacy, Kharkiv, Ukraine; e-mail: blazejowski@ukr.net

Magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate (MMPP) is effective disinfectant and bleaching agent. It is widely used in medicine, agriculture, food and other industries as a disinfectant, antiseptic and sterilizing agent. MMPP is also used as the active ingredient in certain disinfectants such as Dismozon Pur. As a surface disinfectant MMPP exhibits a broad spectrum biocidal effect. Its wide surface compatibility enables its use on sensitive materials, such as plastic and rubber equipment used in hospitals.

The aim of the research was to determine the feasibility of the method of quantitative determination of MPP by cathodic voltammetry using carboxitall electrode (CE) (Russia) as indicating electrode. Electrochemical measurements were carried out in the analyzer ABC-1.1 (Volta, St. Petersburg) with a three-electrode scheme by alternating current mode with square wave modulation in potential range +1.0...–1.2V, $W=1000$ rpm, amplitude 40 mV, $\nu=65$ Hz. CE was used as a working and an auxiliary electrode, and Ag,AgCl/KCl(sat) electrode type EVL-1M4 as a reference electrode.

It was experimentally proved that height of MMPP reduction peak decreases and potential of reduction peak is shifted toward more electronegative values with increasing of background electrolyte pH from 1.5 to 6. The maximum peak (I_p) occurs at a pH approximately 3 and at a pH around 6 analytical signal almost disappears. The effect of pH on peak potential (E_p) shows the following: when pH value increases in the interval from 2 to 4, E_p remains almost constant, but E_p decreases sharply to negative value with pH increasing over 4. The peak was obtained at $E_p=+0.15$ V on the background of $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ and $0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ KHSO}_4$ (pH $\approx$ 3), whose height was rising proportionally to MMPP concentrations increasing. The linear dependence was observed in the MMPP concentration range $(2.42\text{--}10.72)\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, calibration curve equation was $I_p=(6.4\pm 0.2)\times 10^3 \times c$ ($r=0.998$); LOD= $7.26\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, LOQ= $2.42\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. The reproducibility was evaluated from 5 repeated electrochemical signal measurements of model solutions with 5.36×10^{-5} , 6.70×10^{-5} and $8.04\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ concentrations of MMPP. The precision of the developed method in terms of the relative standard deviation (RSD) were 2.91 %, 2.88 % and 2.21 %, respectively. The obtained results were agreement with those obtained by using the reference method of iodometric titration, with an accuracy $\delta = -0.45\text{...}+0.78$ %.

Thus, new voltammetric method of MMPP determination in aqueous solutions using CE electrode as indicating electrode was developed and the possibility of its quantitative determination was shown.

Kampf G., Degenhardt S., Lackner S., Ostermeyer C., Hyg. Infect. Control, 2014, 9(1), P. 1-6.
Morozova E., Dehtyar A., Gritsay J., Fylypchenko S., Kostenko E., Med.neotl.sost., 2006, 5(6), P.55-56.
Voitenko A. M., Sidenko I.P., Kuznetsov A.V., Ponomarenko A. N., Volochnanskaya N. M., Tulina I.V., Actual probl. transp. med., 2007, 2 (8), P. 38-48.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕВАНА МЕТОДОМ ВЭЖХ В СМЫВАХ С ПОВЕРХНОСТЕЙ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ

Е.О. Витюкова¹, А.В. Егорова¹, О.Д. Войтюк², А.А. Федосенко²

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86; e-mail: yegorova@interchem.com.ua

²ОДО «ИНТЕРХИМ», 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86

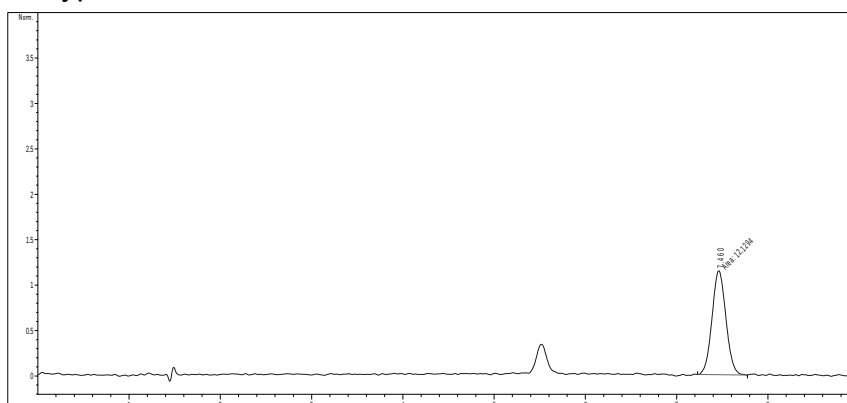
Процедура очистки фармоборудования включает отбор образцов и испытания на допустимые остаточные количества активных фармацевтических ингредиентов на поверхностях во избежание перекрестной контаминации при переходе от одного лекарственного препарата к другому. Нами разработана методика высокочувствительного определения следовых количеств левана в смывах с поверхностей фармацевтического оборудования после его очистки с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Смывы проводили смоченными 96%-ным этанолом свабами с поверхности (100 см²), затем элюировали 5 мл ацетонитрила при нагревании. Дополнительными экспериментами установлено, что степень извлечения левана со сваба и поверхностей фармоборудования составляет более 90 %. Хроматографирование проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 3D с УФ-детектором в изократическом режиме при следующих условиях:

- колонка из нержавеющей стали размером 0,25 м × 4,6 мм, заполненная *силикагелем октадецилсилильным для хроматографии Р* типа Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ с размером частиц 5 мкм;
- подвижная фаза: *ацетонитрил Р : вода Р: фосфорная кислота Р* (400:600:2,0); скорость подвижной фазы: 1,5 мл/мин;
- температура колонки: 30°C; время хроматографирования 45 мин; детектирование при длине волны: 230 нм; объем инъекции: 100 мкл.

Расчет содержания препаратов в смывах с поверхностей оборудования проводили по градуировочному графику. Линейность наблюдается в интервале концентраций 0,01–0,12 мкг/мл.

Разработанная методика валидирована в соответствии с требованиями GLP, внедрена на предприятии ОДО «ИНТЕРХИМ» и позволяет контролировать полноту очистки оборудования до достижения предельно-допустимого уровня.



ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ДІЄТИЧНИХ ДОБАВКАХ НА БАЗІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ МЕТОДОМ ICP MS

Вихор В.О.¹, Лазаренко А.В.¹, Голінько О.М.¹, Макаров О.О.¹,
Усенко Т.В.¹, Гаврилюк О.І.², Писарев Є.О.¹

¹ДП «НЦ превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки ім. академіка Л.І. Медведя МОЗ України», 03680, Київ, вул. Героїв Оборони, 6.

²Публічне акціонерне товариство "Алуштинський ефіроолійний радгосп-завод", 98500, м.Алушта, вул.15 Апреля, буд.37.

Рослинна сировина є важливим джерелом макро- та мікроелементів, які відіграють важливу роль у життєдіяльності організму людини. В той же час, необхідно дотримуватися вимог до вмісту важких металів, які накопичуються у рослинах в разі недотримання агротехнічних прийомів вирощування, або можуть потрапити у продукцію при недотриманні гігієнічних вимог до технологічного процесу.

Мета дослідження – визначення вмісту важких металів у вітчизняних дієтичних добавках (далі ДД) – фіточаях. Згідно чинного законодавства продукція повинна відповідати вимогам якості та безпеки, а саме - Тимчасовим гігієнічним нормативам вмісту контамінантів хімічної і біологічної природи у біологічно активних добавках ГН 4.4.8.073-2001, затвердженим Постановою Головного державного санітарного лікаря України № 131 від 20.04.2001р.; Постанові Кабінету Міністрів України від 26.07.2006р. № 1023, Закону України "Про безпечність та якість харчових продуктів" № 2809-IV.

Об'єктами дослідження були ДД виробництва АТ "Алуштинський ефіроолійний радгосп-завод" (АР Крим) – фіточаї „Алустон”, „Гармонія”, „Гірське повітря”, „Добрий ранок”, „Довголіття”, „Легенда Криму”, „Південнобережний», «Скіфський женьшень”, „Старий Крим”, „Тихий вечір”, „Трави Тавриди” що вироблялись згідно з ТУ У 15.8-003880079-007-2003 „Фіточаї з пряно-ароматичних рослин”. Зразки являють собою суміші подрібненої рослинної сировини згідно з рецептурами, одержані шляхом купажування компонентів: колір сухої зелені з домішками подрібнених компонентів.

Методи дослідження: масс-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною аргонною плазмою, на устаткуванні ICP-MS Varian 820-MS. Пробопідготовка виконувалась окисленням проби ДД 63%-ною HNO₃ з подальшим розкладанням у мікрохвильовій печі, SEM Corporation, протягом 1 години. В отриманих розчинах, після необхідних допоміжних процедур (фільтрування, нейтралізація, розведення), вимірювали вміст 6-х важких металів (Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb). Отримані результати визначень представлено у таблиці.

Результати досліджень показують, що величини вмісту металів у зразках ДД, наданих виробником, відповідають вимогам ГН 4.4.8.073-2001, не перевищуючи гранично допустимих рівнів вмісту токсичних елементів.

Слід зазначити що у всіх фіточаях вміст більшості елементів (крім Zn) є досить однорідним, змінюючись з розмахом від 2,5 (Hg) до 7 (Pb) разів від мінімального до максимального значення в ряді. Лише вміст Zn змінюється в значно ширших межах, залежно від складу сировини у зразках. Так мінімальний вміст Zn – 0.01 мг/кг у фіточаях що складаються лише з квітів та листя рослин («Старий Крим» - суміш подрібнених висушених квітів волошки та липи, трави материнки, залізниці, звіробою, котячої м'яти, справжньої та перцевої, ехінацеї та «Довголіття» - суміш квітів глоду, нагідок, липи, троянди, трави меліси, м'яти, шоломниці, та пуп'янків софори). Найбільший вміст Zn відзначався у фіточаї «Гармонії», що єдиний із всіх містить у складі корінь рослини (імбирю) та плоди (шипшини і горобини) і за цим показником у 1000 разів перевищує фіточаї, що містять квіти та листя.

Таблиця. Результати по визначенню вмісту важких металів у фіто чаях

№	Назва ДД	Елемент					
		Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
		Вміст, мг/кг (ppm)					
1	ДД фіточай "Алустон"	5,30	1,77	0,05	0,16	0,005	2,30
2	ДД фіточай "Гірське Повітря"	4,08	5,99	0,06	0,06	< 0,0009*	0,75
3	ДД фіточай "Легенда Криму"	4,66	3,48	0,08	0,07	0,005	0,58
4	ДД фіточай "Південно Береговий"	5,31	2,64	0,11	0,12	0,005	0,57
5	ДД фіточай "Довголіття"	6,67	0,01	0,04	0,03	0,005	0,49
6	ДД фіточай "Скіфський Женьшень"	5,16	4,70	0,18	0,08	< 0,0009*	0,48
7	ДД фіточай "Старий Крим"	4,86	0,01	0,19	0,08	< 0,0009*	0,47
8	ДД фіточай "Добрий ранок"	3,80	1,99	0,01	0,04	< 0,0009*	0,44
9	ДД фіточай "Тихий Вечір"	6,72	7,97	0,11	0,04	< 0,0009*	0,43
10	ДД фіточай "Гармонія"	5,29	10,6	0,04	0,06	< 0,0009*	0,39
11	ДД фіточай "Трави Тавриди"	5,04	7,38	0,21	0,04	0,005	0,35
	середнє арифметичне	5,17	4,23	0,10	0,07	0,003	0,66
	стандартне відхилення	0,90	3,44	0,07	0,04	0,002	0,56
	дисперсія виборки	0,81	11,8	0,001	0,001	0,001	0,31
	Вимоги ГН 4.4.8.073-2001 щодо максимально допустимого вмісту,	15	30	0,5	1	0,1	6

* – менше межі визначення методу

СУЧАСНЕ АНАЛІТИЧНЕ ОБЛАДНАННЯ КОМПАНІЇ THERMO TECHNO ДЛЯ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

С.В. Хохлов, М.А. Смирний

*Представництво Thermo Techno LLC в Україні,
Київ – тел +380442005572, e-mail: kiev@thermotechno.ru
Донецьк – тел. +380629409870, e-mail: ukraine@thermotechno.ru*

Компанія «Термо Техно» була створена у 2000 році як представництво міжнародної корпорації Thermo Fisher Scientific – світового лідера в виробництві аналітичного обладнання.

Унікальність «Термо Техно» – в комплексному підході до рішення задач користувача, який заключається в виконанні цілого ряду етапів: постановка аналітичної задачі, вибір ефективних методів аналізу, відбору, доставка та підготовка проби, а також способу передачі та архівування даних. Ми успішно співпрацюємо з науково-дослідними організаціями та університетами, з промисловими підприємствами таких галузей як машинобудівна, металургія, цементна, нафтогазова, промисловість скла, ін.

Методична підтримка користувача здійснюється як на стадії підбору обладнання, так і в процесі впровадження того чи іншого методу аналізу. Відділ науково-методичної підтримки компанії «Термо Техно», створений у 2007 р., організовує науково-практичні семінари різноманітних методів дослідження матеріалів, проводить індивідуальне навчання користувачів, курси та школи підвищення кваліфікації, дослідження зразків. При співробітництві між компанією «Термо Техно» і Національною академією наук України у 2013 р. відкрито сучасний демонстраційний Центр рентгенівської дифракції в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Використання рентгенівської дифракції дозволяє аналізувати широкий спектр природних і синтетичних матеріалів, (органічних і неорганічних), наприклад, таких як напівпровідники, різноманітні мінерали, метали і сплави, цемент і будівельні матеріали, вогнетриви та багато інших. Додаткові опції для дифрактометра дозволяють проводити дослідження в широкому діапазоні температурних умов для вивчення властивостей матеріалів, що дуже важливо як для фундаментальних досліджень, так і прикладних аналітичних задач.

Компанія постачає високоякісне обладнання та сервіс:

- Оптико-емісійні спектрометри Thermo Scientific ARL;
- Рентгенфлуорисцентні спектрометри Thermo Scientific ARL;
- Рентгендифракційні спектрометри Thermo Scientific ARL;
- Комбіновані системи рентгенфлуорисцентного та рентгендифракційного спектрометри Thermo Scientific ARL;
- Розмір та концентрація частинок Brookhaven, Nanosigth, Formulaction;
- Аналізатори пор Porosimeter;
- Обладнання підготовки зразків для спектрометрії Herzog, Fritsch, SPEX.

Ключові слова: Thermo Fisher Scientific, ARL Thermo, рентгенівська спектроскопія, порошкова рентгенівська дифракція, елементний і фазовий склад, рентгенфлуоресцентний аналізатор, дисперсні системи, аналіз розмірів частинок, методична підтримка, співпраця промисловців з інститутами та університетами.

Bardak V.	47	Бульда Т.	62
Blazheyevskiy M.Ye.	192	Бутенко О.М.	59, 60, 61, 100
Keda T.	47	Бучик С.В.	123
Klymchenko A.	84		
Kovalenko L.	47		
Linnik R.	47	В	
Mély Y.	46, 47, 184	Ващенко А.В.	58
Mozgova O.O.	192	Верба В.В.	103
Pivovarenko V. 47,	184	Витюкова Е.О.	193
Postupalenko V.	184	Вихор В.О.	194
Przybilla F.	46	Вишнікін А.Б.	122, 173
Richert L.	184	Войтюк О.Д.	193
Sharma K.	46	Воловенко О.Б.	108, 109
Sholokh M.	47, 184	Врублевська Т.Я.	150
Shulov Ie.	47		
Zamotaiev O.	184		
Zaporozhets O.	46, 47, 184	Г	
Zavoiura O.	46	Гаврилюк О.І.	194
		Гайдук О.В.	67
А		Герда В.І. 95,	98
Алексеев С.А.	96	Герман С.М.	52
Аль-Саиди М.З.Т.	53	Голінько О.М.	194
Анельчик Г.В.	187	Горда Р.В.	88
Антонович В.П.	31, 163, 164	Горин Д.А.	52
Арабаджи М.В.	131	Гребенюк Н.Н.	159
Арсеньева Л.Ю.	115	Грегірчак Н.М.	61
Ахалбедашвили Л.Г.	41	Грицьків А.Я.	88
		Гудзенко Л.В.	159
Б		Гузенко Е.М.	121
Базель Я.Р.	165	Гуртова О.В.	120
Бакланов О.М.	149		
Балтас М.	95	Д	
Бас Ю.П.	62	Делеган-Кокайко С.В.	137
Башко Е.С.	94	Денисенко Т.О.	173
Бевзюк Е.В.	87	Длубовський Р.М.	71
Белоиван О.А.	119	Добріян М.О.	140
Бельтюкова С.В.	162	Добрынин А.В.	131
Беліков К.М.	167	Дорошук В.А.	90, 93, 183
Білаш О.М.	138	Дубенська Л.О.	148
Білько М.В.	152		
Блажеєвський М.Є.	148, 181		
Бонішко О.С.	150	Е	
Бойко Г.І.	45	Егунова О.Р.	52
Брильова К.Ю.	167	Еннан А.А.	71
Буйко О.В.	77	Ефимова И.С.	151

Є		Ковтуненко В.О.	62
Єгорова А.В.	187, 193	Константинова Т.А.	52
		Коркуна О.Я.	190
Ж		Кормош Ж.О.	133, 144, 175, 176
Жежеря В.А.	134, 160	Король Г.В.	140
Жежеря Т.П.	160	Корольчук С.І.	176
Журавлев А.С.	131	Костенко Є.Є.	59, 60, 61, 100, 115
Журба І.О.	51	Котяш Л.І.	188
Журба К.С.	144	Криськів Л.С.	181
		Куликов А.Ю.	82, 185
		Кульбака Є.В.	103
З		Кучменко Т.А.	115
Зайцев В.Н.	79, 89, 95, 98		
Запорожець О.А.	29, 43, 45, 51, 54, 55, 62, 63, 64, 65, 101, 103, 108, 109	Л	
Захарія А.Н.	131	Лаврека Е.А.	80, 92
Захарків І.Б.	79	Лазаренко А.В.	194
Зінченко Н.І.	55	Левчик В.М.	89
Зінько Л.С.	45, 51, 55, 101	Легенчук О.В.	88
Зинченко В.Ф.	164	Лелюшок С.О.	147
Зубеня Н.В.	176	Леоненко І.І.	187
Зуй М.Ф.	79, 89	Лісняк В.В.	108
Зуй О.В.	56	Линник Р. П.	63, 101, 134
		Линник П.М.	134, 160
І		Литвинчук А.С.	108
Іваниця Л.О.	158	Логвін В.М.	142
Іванова О.М.	96	Лозинська Л.В.	141
Іванько Д.О.	51	Ломидзе Н.Н.	168
Івкова Т.І.	167	Лорія Н.В.	41
Іщенко М.В.	152	Лосев В.Н	77
Іщенко О.О.	123		
		М	
К		Магунов І.Р.	164
Каліненко О.С.	149	Мажораль Ж.-П.	43
Калиниченко А.А.	115	Маз'єріз М.-Р.	95
Камінад А.-М.	43	Мазна Ю.І.	56
Канделаки М.Ш.	168	Мазур О.С.	164
Карабут Н.О.	152	Мазуренко Е.А.	119
Картвелишвили Л.Г.	168	Макаров О.О.	194
Квиникадзе М.П.	41	Макєєв А.М.	64
Кеда Т.Є.	64, 65	Макуха О.Г.	183
Кобылинская Н.Г.	98	Малашхія Ш.С.	168
Ковальчук Т.М.	124	Малинка Е.В.	162
		Мандзюк Е.С.	93
		Мартинюк А.С.	142

Матвійчук О. Ю.	175	Скремінська Н.	65
Маценко И.Ю.	93	Смейко М.Б.	188
Мінаєва Н.П.	106	Смолінська М.Я.	188, 190
Милюкин М.В.	109	Смик Н.І.	104
Москвина В.С.	63	Смирний М.А.	196
Мостовая Е.В.	121	Снігур Д.В.	71
Мошковская В.Ю.	90	Старова В.С.	43, 57
		Сторощук А.В.	66, 68
		Стоянов А.О.	163, 164
О		Стоянова И.В.	163, 164
Орловська О.Р.	150	Сумарокова Г.С.	101
		Сухан В.В.	156
		Сухарев С.М.	137
П		Сухарева О.Ю.	137
Павливская Ю.А.	58	Сухарева Т.С.	165
Панкова Г.О.	147	Сушко В.С.	45
Пантелеймонов А.В.	136	Сушко О.А.	138
Паустовська А.С.	45, 55		
Песяк И.И.	119		
Петрушина Г.О.	122	Т	
Підгорна Д.В.	122	Тананайко О.Ю.	119, 123
Пивоваренко В.Г.	51, 65	Тенетка А.І.	152
Писарєв Є.О.	194	Терлецкая А.В.	154
Плотиця С.І.	148	Тесляр Г.Ю.	188
Потіха Л.М.	62, 64	Тимухин Е.В.	163
Прокапало Ю.С.	101	Тимошук О.С.	69, 141
Пшинко Г.Н.	154	Тимошук С.В.	66, 68
		Титова Н.П.	140
Р		Ткаченко В.В.	185
Рабошвиль Е.В.	151	Ткаченко О.С.	136
Ракс В.А.	91	Тодрадзе Г.А.	41
Рахлицкая Е.М.	80, 92	Трачевський В.В.	157
Ренкевич А.Ю.	82, 185	Трофимчук А.А.	119
Рожницький М.М.	138	Трофимчук А.К.	77
Романовська Н.І.	95, 98	Трохименко А.Ю.	54
Рудакова Д.А.	104	Трохименко О.М.	156, 157
		Тупис А.М.	66, 69
С			
Савка І.В.	109		
Сафарова М.И.	53	У	
Сидорова Л.П.	106	Усенко Т.В.	194
Симканич О.І.	137		
Ситникова Ю.С.	162	Ф	
Скринник М.М.	177	Федишин О.С.	66, 68
Скрипинець Ю.В.	187	Федосенко А.А.	193
Скорченко М.В.	152	Федосенко Г.О.	187

		Чубарь Н.И.	98
Х		Чугунов Б.М.	124
Харченко В.І.	91		
Харченко О.І.	57	Ш	
Хиля В.П.	63	Шеїна Т.В.	167
Хмеловська С.О.	122	Шелепюк А.В.	64
Холін Ю.В.	136	Шепелева Ю.І.	63
Хома Р.Є.	71	Штыков С.Н.	34, 52, 53, 94
Хохлов С.В.	196		
Худякова С.М.	105	Щ	
Ц		Щербакова Т.М.	121
Циганок Л.П.	173	Щукарев А.В.	98
Ч		Ю	
Чеботарев А.Н.	80, 87, 92, 121, 131, 151	Юрасов Н.А.	52
Чеботарьов О.О.	71	Юркевич М.В.	188
Чеброва Е.А.	166	Юрченко О.І.	140, 149
Черепенко І.С.	62		
Черножук Т.В.	140	Я	
Чивирева Н.А.	163, 164	Якубовська Г.Г.	167
Чмиленко Т.С.	158, 166	Янчук Л.В.	190
Чмиленко Ф.О.	105, 106, 120, 158, 166	Янчук М.В.	43

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2- НАФТОЛОМ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ ПРИ ДВУХ ИНТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРАХ

Н.А. Леонова, Дрозд А.В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
LeonovaNata86@mail.ru

Проблемы анализа объектов окружающей среды при одновременном определении концентраций нескольких компонентов по перекрывающимся спектрам, традиционно применяют в спектрофотометрии и других неселективных методах анализа. В химическом анализе традиционными являются процедуры разделения компонентов на стадии преобразования пробы, проведения аналитической реакции и измерения аналитического сигнала, присущего аналитической форме. Если последовательность этапов методики анализа не содержит процедур разделения и/или маскирования, возможно мешающее влияние близких по свойствам к определяемому других компонентов.

Цель работы заключается в расширении возможности использования объединения спектрофотометрии и ионометрии для определения ионов металлов индивидуально и при их совместном присутствии и возможности проводить расчеты концентраций ионов металлов в методе последовательного вписывания градуировочной поверхности, исходя из двухпараметрической зависимости светопоглощения от рН и длины волны.

Впервые показано, возможность определения ионов Ni^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , VO_2^+ в виде комплексов с ПАН в водно-мицеллярной среде с использованием двумерной зависимости светопоглощения от рН и длины волны индивидуально и при совместном присутствии методом последовательного вписывания градуировочной поверхности.

Определены константы растворимости комплексных соединений ионов металлов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водной среде при различных значениях рН, дают возможность рассчитать константы устойчивости.

Чтобы устранить мешающее влияние ионов не обязательно проводить выделение определяемого компонента. Иногда достаточно проследить, как меняется зависимость аналитического сигнала от интенсивного параметра для каждого из компонентов, взаимно влияющих на результаты определения одного из них, и использовать в анализе.

Предложенный, теоретически обоснованный и проверенный новый способ расчета концентраций ионов методом последовательного вписывания градуировочной поверхности.

Для расчета концентраций ионов использовали алгоритм, назван алгоритмом вписывания градуировочной поверхности в суммарную поверхность аналитического сигнала.

В основе алгоритма являются 2 положения:

1 - для суммарной поверхности аналитического сигнала принимается ранг равен единице и можно вписать градуировочную матрицу в суммарную поверхность аналитического сигнала;

2 - процедура вписывания предусматривает разложение градуировочной матрицы на две составляющих: одна из которых – вектор зависимость выхода комплексов от pH, а вторая – спектр-вектор поглощения в условиях максимального выхода.

Все расчеты производятся в системе MATLAB.

Проведено анализ смеси двух, трех и ионов с ПАН в водно-мицеллярной среде в диапазоне pH = 4-1 и в диапазоне длин волн λ = 520-800 нм с шагом 10 нм. В таблицах приведены результаты расчета концентрации комплексов разработанным алгоритмом расчета, МНК, МГК и МПНК

Расчетные концентрации по разработанному алгоритму имеют значения близки с введенными, однако при последовательном вписывания видно накопления погрешностей.

При определении по методу последовательного вписывания градуировочной поверхности, как в трехкомпонентных, так и в двухкомпонентных системах, в ряду Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} который соответствует очередности определения, погрешности концентраций растут.

Попытка определить и рассчитать четырехкомпонентную систему не привела к желаемым результатам вследствие перекрывающиеся спектры и подобные зависимости комплексов выходов от pH Ni(PAN)_2 и Cu(PAN)_2 , поэтому испытали комбинацию межлигандного обмена и спектрофотометрического титрования.

Изучили различия в реакциях взаимодействия комплексов металлов с ПАН и 8-гидроксихиолин в водно-мицеллярной среде при pH = 4 и показали, что комплексы иона Cu^{2+} с ПАН, разрушаются полностью с образованием комплекса с 8-гидроксихиолина, который поглощает в другой спектральной области. Ионы Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в виде комплексов с ПАН не разрушаются 8-гидроксихиолином.

Поэтому испытали вариант микротитрования 8-гидроксихиолином четырехкомпонентную смесь для удаления иона меди из системы с последующим спектрофотометрическим титрованием уже трехкомпонентной системы.

Оценены константы обмена комплексов ПАН с ионом металла Cu^{2+} на 8-оксихиолин (Ox^-). Доказано, что для комплексов ионов Cu^{2+} реакции обмена на Ox^- проходят с полным разрушением комплекса с ПАН; комплексы ионов Ni^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} с ПАН не вступают в реакцию обмена на Ox^- .

Микротитриметрическое определения комплекса меди удачно дополняет многокомпонентную спектрофотометрию комплексов с ПАН. Спектры поглощения комплексов Cu(PAN)_2 сильно перекрываются спектрами других ионов. Устранение их микротитрованием приводит к уменьшению числа компонентов определяемых одновременно и уменьшает погрешности.

ТЕСТ-СРЕДСТВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ, КОБАЛЬТА, ПАЛЛАДИЯ И НИТРИТОВ В ВОДЕ

Л.П. Экспериандова, С.В. Химченко, Н.А. Степаненко, Т.А. Бланк

*ГНУ "НТК "Институт монокристаллов НАНУ",
61001, Харьков, просп. Ленина, 60; eksperand@isc.kharkov.com*

Примеси в воде кобальта, палладия и родия, в том числе их радиоактивные изотопы, а также нитриты относятся к социально опасным загрязнителям. Поэтому важной экологической задачей является разработка простого метода контроля объектов окружающей среды с целью ее экспрессного мониторинга в полевых условиях. В работе использовались сертифицированные исходные растворы солей тяжелых металлов. Чистоту реагентов контролировали с помощью приемов титриметрии, акваметрии, оптической спектроскопии. Успех применения того или иного тест-средства при разработке тест-системы зависит от правильного выбора носителя, на котором должна происходить аналитическая реакция. В литературе чаще других встречается описание следующих твердых носителей: бумага (фильтровальная и офисная), силикагель, оксиды магния и α - или γ -алюминия, цеолит, ксерогель, ткани, ППУ, полимерные пленки, блистерные ячейки из PET. Подавляющее большинство химических реакций для чувствительного определения указанных примесей основано на каталитическом окислении в их присутствии азокрасителей сильными окислителями.

Метод кинетического определения родия (10^{-4} мкг) основан на измерении скорости индикаторной реакции окисления ионов меди (II) периодат-ионами с образованием желтого комплексного соединения меди (III), катализируемой хлоридными соединениями родия в кислой среде. Наиболее подходящим вариантом для создания тест-средства в этом случае оказалось нанесение растворов реагентов на гладкие полимерные носители, например, на внутреннюю поверхность прозрачных блистерных ячеек из PET или минипланшетов ИФА. Для визуального тест-определения удачными оказались тест-средства на основе блистеров с полукруглым дном, а для инструментального экспресс-анализа (с помощью портативного рефлектметра разработки ХНУРЭ или сконструированного нами карманного колориметра) – блистеры с плоским дном. Для приготовления тест-средства в блистерную ячейку вносили растворы соответствующих реагентов, оставляли до полного высыхания при комнатной температуре и защищали готовые ячейки скотчем. При проведении анализа в ячейку с высушенными реагентами через защитную пленку с помощью инсулинового шприца вносили 50 мкл анализируемого раствора и через фиксированное время сравнивали окраску в блистерах, содержащих эталонные и анализируемые растворы. Для исключения субъективных факторов и упрощения анализа цветовые тест-шкалы заранее оцифровывали с помощью планшетного сканера, получали RGB-координаты, строили усредненную из большого числа опытов цветовую шкалу и распечатывали. При анализе через фиксированное после введения реагентов время сравнивали окраску раствора в ячейке с этой шкалой сравнения.

Поскольку кинетические методы зачастую капризны и требуют тщательного выполнения условий протекания реакций, вместо известных методик кинетического определения кобальта, включающих ускорение в его присутствии реакции окисления пирокатехина (10^{-3} мкг) или ингибирование реакции окисления индигокармина ($<10^{-3}$ мкг) в щелочной среде, нами разработана более простая, но менее чувствительная колориметрическая методика, основанная на реакции образования окрашенного тиоцианатного (10^{-1} мкг) комплекса. В первом случае для создания тест-средства пропитывали фильтровальную бумагу реагентами, высушивали ее и сохраняли в темноте. Во втором – готовили двуслойный сэндвич, состоящий из пропитанных реагентами индикаторного (индигокармин) и окислительного (персульфат калия или пероксид водорода) слоев бумаги; высушенный сэндвич запечатывали в полимерную пленку. Анализируемый раствор вводили через отверстие в пленке со стороны окислительного слоя и замечали время исчезновения окраски. Неожиданно выяснилось, что в первом случае вместо времени до начала реакции в роли аналитического сигнала может выступать площадь окрашенного пятна, которое имеет форму эллипса, образующегося во время анализа. При использовании же колориметрической методики с тиоцианатом в качестве носителя использовали таблетки ППУ.

Для определения палладия предложены простые и надежные (10^{-2} мкг) реакции образования при его участии тройного комплекса с йодидом и родамином 6Ж в слабокислой среде или комплекса с ПАН в кислой среде. Образовавшийся в исследуемом растворе окрашенный тройной комплекс сорбировали на таблетках из ППУ, высушивали их на воздухе и сохраняли для дальнейшего использования в качестве элементов колориметрической шкалы сравнения при визуальном или инструментальном тест-анализе. Для большего удобства эта шкала может быть переведена в цифровой вариант, распечатана на офисной бумаге и использована многократно. В случае инструментального варианта измеряли цветовые координаты окрашенных таблеток при помощи упомянутого портативного рефлектометра, строили концентрационную зависимость интенсивности цветового канала (координата R), с использованием которой проводили анализ аналогичной таблетки, полученной из анализируемого раствора.

Следует особо отметить, что чувствительность обсуждаемых выше комплексообразовательных методик может быть повышена на 2 порядка – до уровня кинетических (10^{-3} – 10^{-4} мкг) за счет применения разработанного нами концентратора на основе медицинского шприца. Для этого иголка в шприце емк. 20 мл заменена специальной насадкой, внутри которой помещается тест-средство в виде бумажного или ППУ диска; перед анализом через этот диск многократно прокачивается анализируемый раствор.

Нитриты определяли, как описано в [1], по реакции диазотирования в кислой среде предварительно очищенного ППУ. Тест-средством для такого определения служили непосредственно таблетки ППУ, которые во время анализа выдерживались в подкисленной анализируемой воде. После их просушивания между листами фильтровальной бумаги цвет таблетки сравнивали с заранее приготовленной шкалой сравнения.

Дмитриенко С.Г., Аляри В.В. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе, М.: Красанд, 2009, 264 с.



Київська Конференція
з Аналітичної Хімії
Сучасні Тенденції
2014



9-12 червня 2014, Київ